

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Ivan Juraga, dipl. ing.

Student:

Ivan Mikec

Zagreb, 2016.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Ivanu Juragi. Zahvaljujem se dr. sc. Ivanu Stojanoviću i svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala na savjetima i pomoći tijekom izrade ovoga završnog rada. Zahvaljujem se tvrtki Iveković na doniranim uzorcima.

Također se zahvaljujem obitelji i prijateljima na podršci tijekom studiranja.

Ivan Mikec



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomске ispite  
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo  
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Uč.broj:	

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student:

Ivan Mikec

Mat. br.: 0035189829

Naslov rada na  
hrvatskom jeziku:

Utjecaj pripreme površine nehrđajućeg čelika na zaštitna svojstva  
prevlake

Naslov rada na  
engleskom jeziku:

Influence of stainless steel surface treatment on protective properties of  
coating

Opis zadatka:

Visokolegirani Cr-Ni nehrđajući čelici posjeduju visoka svojstva korozijske otpornosti u cijelom nizu različitih medija i okoliša. Njihova otpornost korozijskom oštećivanju temelji se na spontano nastalom pasivnom filmu kromovih oksida, koji iako je debljine svega nekoliko nanometara predstavlja najčešće učinkovitu barijeru za odvijanje korozije. Ipak, ovi materijali, ukoliko su izloženi kloridima i ako nastupi pojava depasivacije, tj. razaranja pasivnog filma, skloni su cijelom nizu različitih lokalnih korozijskih fenomena. Zato se, ponekad, za korozijski zahtjevnije uvjete konstrukcije od nehrđajućih čelika dodatno itite organskim prevlakama.

U teorijskom dijelu rada je potrebno izučiti svojstva korozijske otpornosti nehrđajućih čelika i najvažnije mehanizme korozijskog oštećivanja kao i mogućnosti njihovog izbjegavanja. U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je osmisлити i provesti korozijsko ispitivanje s ciljem utvrđivanja utjecaja pripreme površine nehrđajućeg čelika na zaštitna svojstva prevlake.

Zadatak zadan:

25. studenog 2015.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Ivan Juraga

Rok predaje rada:

1. rok: 25. veljače 2016.
2. rok (izvanredni): 20. lipnja 2016.
3. rok: 17. rujna 2016.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 29.2., 02. i 03.03. 2016.
2. rok (izvanredni): 30. 06. 2016.
3. rok: 19., 20. i 21. 09. 2016.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Zoran Kunica

## SADRŽAJ

POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA.....	IV
SAŽETAK.....	V
SUMMARY .....	VI
1. UVOD .....	1
2. NEHRĐAJUĆI ČELICI.....	2
2.1. Uvod .....	2
2.2. Podjela nehrđajućih čelika.....	2
2.2.1. Feritni nehrđajući čelici .....	2
2.2.2. Austenitni nehrđajući čelici .....	3
2.2.3. Austenitno-feritni (duplex) nehrđajući čelici.....	5
2.2.4. Martenzitni nehrđajući čelici .....	6
3. KOROZIJSKA POSTOJANOST NEHRĐAJUĆIH ČELIKA .....	8
3.1. Uvjeti korozijske postojanosti nehrđajućih čelika.....	8
3.2. Utjecaj legirnih elemenata na svojstva nehrđajućih čelika.....	9
4. MEHANIZMI KOROZIJSKOG OŠTEĆIVANJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA .....	11
4.1. Korozija u procjepu .....	11
4.2. Rupičasta korozija (pitting) .....	12
4.3. Interkristalna korozija.....	15
4.4. Napetosna korozija .....	16
5. ZAŠTITA OD KOROZIJE .....	18
5.1. Pripreme površine metala .....	18
5.1.1. Mehanička obrada .....	18
5.1.2. Kemijska obrada .....	19
5.1.3. Elektrokemijska obrada .....	19
5.1.4. Odmašćivanje.....	20
5.2. Zaštita prevlakama.....	21
5.2.1. Metalne prevlake.....	21
5.2.2. Anorganske nemetalne prevlake .....	23
6. ZAŠTITA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA ORGANSKIM PREMAZIMA .....	24
6.1. Sastav organskih premaza .....	26
6.2. Plastifikacija - polimerne prevlake .....	27

6.2.1. Postupci nanošenja polimernih prevlaka .....	27
7. EKSPERIMENTALNI DIO.....	29
7.1. Priprema uzoraka za ispitivanje.....	29
7.2. Mjerenje hrapavosti .....	33
7.3. Nanošenje premaza.....	34
7.4. Mjerenje debljine prevlaka .....	35
7.5. Ispitivanje u slanoj komori .....	37
7.6. Ispitivanje u vlažnoj komori .....	41
7.7. Ispitivanje prionjivosti premaza .....	45
7.8. Ispitivanje svojstava adhezije i kohezije zaštitnih premaza .....	49
8. ZAKLJUČAK .....	51
9. LITERATURA.....	53

## POPIS SLIKA

Slika 1. Mikrostruktura feritnih nehrđajućih čelika .....	2
Slika 2. Mikrostruktura austenitnih nehrđajućih čelika .....	4
Slika 3. Mikrostruktura austenitno-feritnih (dupleks) nehrđajućih čelika .....	5
Slika 4. Promjena udjela austenita i ferita s temperaturom zagrijavanja .....	5
Slika 5. Mikrostruktura martenzitnih nehrđajućih čelika .....	6
Slika 6. Prikaz mehanizma samoobnavljanja pasivnog filma kromovih oksida na površini .....	8
Slika 7. Mehanizam nastanka korozije u procjepu .....	11
Slika 8. Mehanizam nastanka rupičaste korozije .....	13
Slika 9. Oblik rupica kod rupičaste korozije .....	13
Slika 10. Primjer oštećenja uzrokovanog rupičastom korozijom .....	14
Slika 11. Interkristalna korozija .....	15
Slika 12. Primjer oštećenja uzrokovanog napetosnom korozijom .....	16
Slika 13. Spremnik od nehrđajućeg čelika dodatno zaštićen organskim premazima .....	24
Slika 14. Elektrostatsko nabijanje praška – corona proces .....	28
Slika 15. Tribo-sistem nabijanja praška .....	28
Slika 16. Uzorci prije obrade .....	29
Slika 17. Ručno brušenje uzoraka .....	30
Slika 18. Uzorci nakon ručnog brušenja .....	30
Slika 19. Postupak kemijske obrade .....	31
Slika 20. Uzorci nakon kemijske obrade pastom .....	31
Slika 21. Uzorci nakon odmašćivanja .....	32
Slika 22. Uzorci nakon kemijske obrade (9-12) i nakon staklarenja (13-16) .....	32
Slika 23. Mjerenje hrapavosti .....	33
Slika 24. Univerzalna lakboja za metal i drvo .....	34
Slika 25. Postupak nanošenja premaza .....	34
Slika 26. Prikaz uzoraka nakon 5 dana sušenja .....	35
Slika 27. Mjerenje debljine prevlake .....	36
Slika 28. Slana komora Ascott, model S450 .....	37
Slika 29. Uzorci s napravljenim oštećenjima .....	38
Slika 30. Uzorci u slanoj komori .....	38
Slika 31. Vlažna komora .....	41
Slika 32. Prikaz uzorak u vlažnoj komori .....	41
Slika 33. Prikaz norme za ocjenjivanje oštećenja nakon vlažne komore .....	42
Slika 34. Usporedba uzoraka sa normom HRN EN ISO 6270-2 .....	42
Slika 35. Prikaz postupka „Pull-off“ .....	49

**POPIS TABLICA**

Tablica 1. Postupci nanošenja, metode i glavna svojstva metalnih prevlaka.....	22
Tablica 2. Postupci nanošenja, metode i glavna svojstva anorganskih nemetalnih prevlaka .....	23
Tablica 3. Rezultati mjerenja hrapavosti.....	33
Tablica 4. Prikaz rezultat mjerenja debljine prevlake .....	36
Tablica 5. Uvjeti ispitivanja u slanoj komori .....	37
Tablica 6. Prikaz rezultata ispitivanja u slanoj komori – tekući premaz.....	39
Tablica 7. Prikaz rezultata ispitivanja u slanoj komori – praškasti premaz .....	40
Tablica 8. Prikaz rezultata ispitivanja u vlažnoj komori – tekući premaz .....	43
Tablica 9. Prikaz rezultata ispitivanja u vlažnoj komori – praškasti premaz .....	44
Tablica 10. Ocjenjivanje prionjivosti premaza (prema normi HRN EN ISO 2409).....	45
Tablica 11. Uzorci prije ispitivanja u komorama .....	46
Tablica 12. Uzorci nakon ispitivanja u vlažnoj komori .....	47
Tablica 13. Uzorci nakon ispitivanja u slanoj komori .....	48
Tablica 14. Rezultati ispitivanja „Pull-off“ metodom nakon ispitivanja u komorama .....	50
Tablica 15. Rezultati ispitivanja „Pull-off“ metodom nakon ispitivanja u komorama .....	51

## SAŽETAK

Završni rad sastoji se od dvije cjeline:

- Teorijskog dijela
- Eksperimentalnog dijela

U teorijskom dijelu rada obrađeni su nehrđajući čelici, njihova podjela te kemijska postojanost. Opisni su mehanizmi korozijskog oštećivanja na nehrđajućim čelicima, te mogućnosti njihovog sprečavanja. U posebnom poglavlju opisana je zaštita nehrđajućih čelika prevlakama. Kratko je opisana priprema površine te je navedena i opisana podjela zaštitnih prevlaka.

Eksperimentalni dio se sastoji od pripreme uzoraka, nanošenja prevlake te provedbe ispitivanja. Pripremljeni uzorci ispitani su na otpornost prema koroziji u agresivnim medijima (vlažna komora, slana komora). Nakon slane i vlažne komore na uzorcima su napravljena ispitivanja „Cross-cut“ i „Pull-off“ u svrhu utvrđivanja utjecaja pripreme površine nehrđajućeg čelika na zaštitna svojstva prevlake.

Ključne riječi: nehrđajući čelici, kemijska postojanost, zaštita prevlakama



## SUMMARY

Final work consists of two parts:

- Theoretical part
- Experimental part

In the theoretical part of the paper stainless steels were processed, their division and chemical resistance is explained. Corrosion damage mechanisms on stainless steels are described as well as the possibilities of their prevention. In a separate chapter the protection of stainless steel with coatings is explained. Surface preparation is briefly described and the protective coating classification is listed and described.

The experimental part consists of sample preparation, coating and making tests. The prepared samples were tested for corrosion resistance in aggressive media (humid chamber, salt chamber). After a salty and humid chamber samples were tested with "Cross-cut" and "Pull-off" methods in order to establish the impact of surface preparation of stainless steel on the protective properties of the coating.

Key words: stainless steel, chemical resistance, protection coatings

## 1. UVOD

Korozija je proces nenamjernog trošenja konstrukcijskog materijala pod kemijskim, fizikalnim i biološkim djelovanjem okoliša. Izraz korozija dolazi od latinske riječi *corrodere* što znači nagrizzati.

Korozija smanjuje masu i upotrebnu vrijednost materijala u obliku sirovine, poluproizvoda i proizvoda. Ona skraćuje vijek trajanja industrijske i druge opreme te različitih proizvoda, poskupljuje održavanje, uzrokuje zastoje u radu, havarije i nesreće, smanjuje proizvodne kapacitete korodirane i s njom povezane opreme, pogoršava kvalitetu proizvoda itd. Zbog svega toga u pojedinom poduzeću, privrednoj grani ili u privredi kao cjelini nastaju golemi gubici. Brzina i tok korozije ovise o afinitetu i o otporima koji se suprotstavljaju tom procesu.

Ekonomsko značenje korozije raste s industrijalizacijom i mehanizacijom privrede. Naime, količina ugrađenog konstrukcijskog materijala stalno se povećava, a istodobno se pogoršavaju korozijski uvjeti kojima je taj materijal izložen jer se zbog razvoja tehnologije sve češće primjenjuju visoke temperature, tlakovi i naprezanja, velike brzine gibanja i agresivne kemikalije [1].

Zaštita premazima je najčešći oblik zaštite čeličnih konstrukcija. S obzirom na raznolike uvjete koji se javljaju u pojedinim industrijskim postrojenjima, često je osim zaštite od korozije potrebno osigurati da agresivne kemikalije ne prodru kroz zaštitni sloj i oštete osnovni materijal. U tu svrhu razvijeni su mnogi organski premazi, koji ovisno o sastavnim konstituentima osiguravaju da ne dođe do korozijskih procesa, te ostalih oštećenja uzrokovanih agresivnim kemijskim utjecajima.

Osim zaštite od korozije, primarna svrha prevlačenja može biti: postizanje određenih fizikalnih svojstava površine (npr. toplinsko ili električno izoliranje, smanjenje prijelaznog električnog otpora, smanjenje trenja itd.), zaštita od mehaničkog trošenja, postizanje estetskog dojma, povećanje dimenzija istrošenih dijelova (regeneracija), odnosno popravak loših proizvoda.

Da bi se postigla trajnost prevučenih objekata, u svim je spomenutim slučajevima ipak potrebno da prevlake ujedno djeluju antikorozivno. Postupci prevlačenja sastoje se od predobrade, nanošenja prevlaka i eventualno završne obrade [2].

## 2. NEHRĐAJUĆI ČELICI

### 2.1. Uvod

Nehrđajući čelik (eng. stainless steel) naziv je koji se koristi još od najranijih faza razvoja ovih čelika (početak XX. stoljeća). S početka prihvaćen kao generičko ime, danas označava široki raspon različitih vrsta i kvaliteta čelika otpornih na koroziju. Obilježava ih minimalni udio kroma od 10,5 % kao i dodatak ostalih legirajućih elemenata poput nikla, molibdena, titana, dušika, kojima se bilo modificira njihova struktura, ili postižu svojstva veće korozijske postojanosti, poboljšava obradivost, čvrstoća ili pak žilavost na sniženim (kriogenim) temperaturama [3].

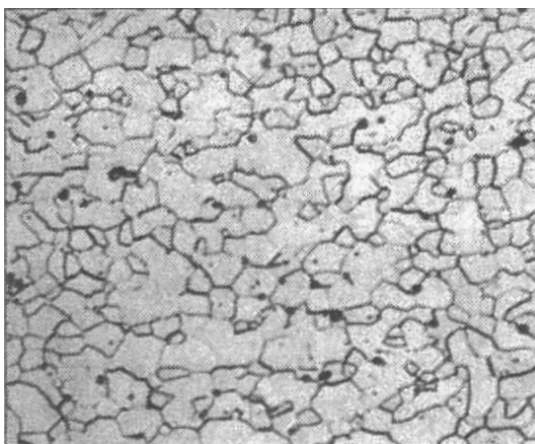
### 2.2. Podjela nehrđajućih čelika

Prema mikrostrukтури nehrđajuće čelike možemo podijeliti u četiri osnovne skupine:

- 1) Feritni nehrđajući čelici
- 2) Austenitni nehrđajući čelici
- 3) Austenitno – feritni (dupleks) nehrđajući čelici
- 4) Martenzitni nehrđajući čelici

#### 2.2.1. Feritni nehrđajući čelici

Feritni nehrđajući čelici sadrže 13-17% Cr i  $<0,1\%$  C te imaju feritnu mikrostrukturu bez sposobnosti fazne transformacije i usitnjenja zrna, slika 1. Usitnjenje zrna moglo bi se postići u nekim slučajevima pomoću hladne deformacije (stupanj deformacije 30-50%) te rekristalizacijskim žarenjem (npr.  $615\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ min.}$ ; hlađenje na zraku ili vodi), [4].



Slika 1. Mikrostruktura feritnih nehrđajućih čelika [4]

Svojstva feritnih nehrđajućih čelika su [4] :

- relativno su mekani,
- magnetični,
- slabo zavarljivi zbog sklonosti pogrubljenju zrna ( $>900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),
- skloni pojavi “krhkosti 475“ pri izloženosti temperaturi  $350\text{-}520\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,
- skloni stvaranju krhke sigma faze ( $520\text{-}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),
- slaba deformabilnost,
- dobra obradljivost odvajanjem čestica (bolja od austenitnih),
- loša postojanost u kloridnim otopinama (npr. morska voda),
- nisu osjetljivi na pojavu napetosne korozije,
- dodatkom molibdena povećava im se otpornost na jamičastu koroziju,
- ekonomski prihvatljiviji od ostalih nehrđajućih čelika,
- skloni lomu pri niskim temperaturama.

Uklanjanje ili smanjenje navedenih nedostataka može se postići povišenjem udjela kroma, sniženjem udjela ugljika, te legiranjem s molibdenom i niklom (eventualno titanom i niobijem). Znatna poboljšanja svojstava postižu se porastom čistoće feritnih čelika, tj. dobivanjem vrlo niskih udjela nečistoća i primjesa pomoću suvremenih metoda rafinacije (npr. indukcijska vakuumaska peć, elektronski mlaz i sl.). Zbog niskih udjela “dodataka“ takvi čelici se nazivaju ELA čelici (eng. Extra Low Additions) ili **superferitni čelici**. Imaju nešto bolju zavarljivost, žilavost pri niskim temperaturama, poboljšanu korozijsku postojanost, povišeni udio kroma i vrlo niski udio dušika i ugljika ( $C+N < 0,01 - 0,02$ ) [4].

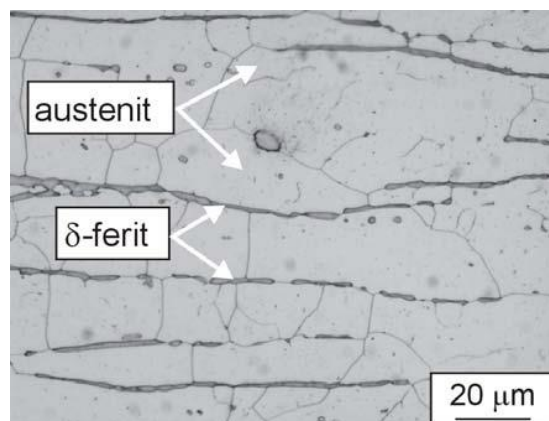
### 2.2.2. Austenitni nehrđajući čelici

Austenitni nehrđajući čelici uglavnom sadrže 0,02-0,15% C, 15-20% Cr, 7-20% Ni uz moguće dodavanje određene količine molibdena, titana, niobija, tantala, dušika. Svi dodaci, osim dušika, dovode do pojave ferita u mikrostrukturi [4].

Dodatkom nikla i dušika djeluje se na proširenje područja austenita te na snižavanje temperature početka stvaranja martenzita. Austenitni čelici mogu prijeći u martenzitno stanje “dubokim“ hlađenjem ili hladnom deformacijom. Međutim, mikrostruktura austenitnih nehrđajućih čelika prvenstveno može biti monofazno austenitna ili austenitno-feritna (s 5-10% delta ferita). Delta ferit negativno djeluje na ponašanje čelika pri toploj preradi (valjanje, kovanje), ali je ipak nužan radi otežavanja pojave toplih pukotina [4].

Osnovni zahtjevi prema kemijskom sastavu potrebnom da se postigne austenitna mikrostruktura (Slika 2.) nehrđajućih čelika su [4]:

- maseni udjel ugljika treba biti što niži ( $<0,15\%$ ) jer je tada manja opasnost od nastanka karbida  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (odgovoran za pojavu interkristalne korozije),
- maseni udjel kroma što viši ( $>18\%$ ) radi povećanja antikorozivnosti,
- maseni udjel nikla što viši ( $>8\%$ ) kako bi nikal, kao gamageni element, prevladao alfabeno djelovanje kroma i doveo do nastanka austenitne mikrostrukture,
- dodatno legiranje s molibdenom, titanom, niobijem i/ili tantalom koji pospješuju nastanak 5-10% delta ferita te djeluju stabilizirajuće na otpornost prema interkristalnoj koroziji,
- povišeni udjel dušika (0,2 - 0,4%) radi povišenja čvrstoće i otpornosti na napetosnu i jamičastu koroziju.



Slika 2. Mikrostruktura austenitnih nehrđajućih čelika [4]

Glavna svojstva austenitnih nehrđajućih čelika su [4]:

- nema mogućnosti usitnjavanja zrna,
- nemagnetični su,
- veće su napetosti i deformacije tijekom zavarivanja nego kod feritnih čelika,
- odlična plastičnost,
- legiranjem s molibdenom, volframom i vanadijem postiže se dobra otpornost prema puzanju pri temperaturama iznad  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,
- visoka žilavost, oksidacijska i korozijska otpornost,
- visok odnos čvrstoća/masa,
- dobra svojstva pri niskim temperaturama,
- postojana austenitna struktura od “solidus” temperature do ispod sobne temperature,
- kubično plošno centrirana (FCC) rešetka koja osigurava visoku deformabilnost,
- nisu sklони povećanju zrna u zoni utjecaja topline tijekom zavarivanja.

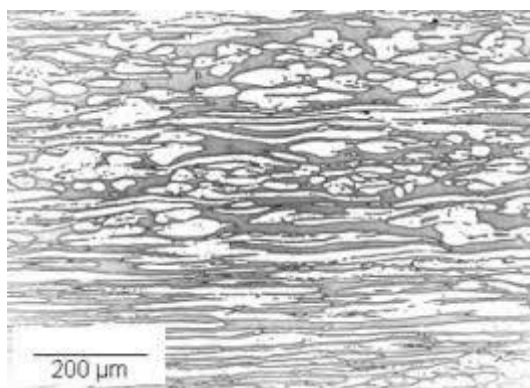
Karakteristična područja primjene austenitnih čelika su [4]:

- Cr-Ni-N čelik: uređaji u mljekarama i pivovarama,
- Cr-Ni-Mo-N čelici: uređaji u industriji celuloze, boja, tekstila, tlačne posude povišene postojanosti na koroziju, povišeno postojani uređaji na više koncentracije klora i do 400°C,
- Cr-Ni-Mo-N čelici s 25% Cr i 25% Ni: sumporno kiseli mediji i reducirajući uvjeti primjene,
- Cr-Ni-Mn-Mo-N čelici: uređaji u kontaktu s morskom vodom.

### 2.2.3. Austenitno-feritni (duplex) nehrđajući čelici

Dupleks čelici posjeduju dvofaznu austenitno-feritnu mikrostrukturu s 40 - 60% ferita.

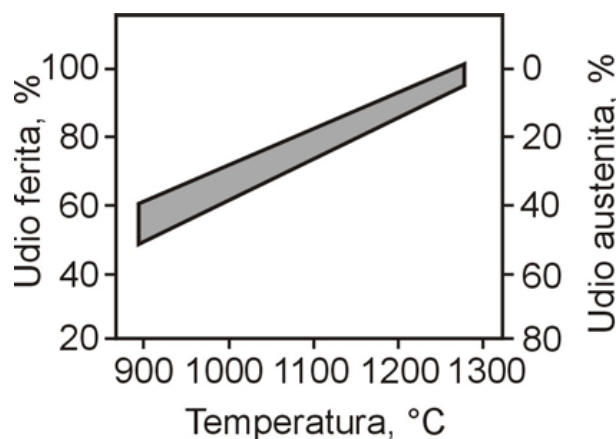
Jedan od glavnih ciljeva legiranja dupleks čelika je održavanje dovoljno visokog udjela austenita, što je posebice važno tijekom zavarivanja (u zoni taljenja zavarenog spoja) (Slika 3.) [4].



Slika 3. Mikrostruktura austenitno-feritnih (duplex) nehrđajućih čelika [5]

Previsoki udio ferita može uzrokovati sniženje korozijske postojanosti, te pojavu krhkosti.

Omjer austenita i ferita ovisi i o temperaturi toplinske obrade (Slika 4.) [4].



Slika 4. Promjena udjela austenita i ferita s temperaturom zagrijavanja [4]

Svojstva austenitno-feritnih (dupleks) nehrđajućih čelika [4]:

- povećana otpornost prema napetosnoj koroziji (poseban nedostatak austenitnih čelika) i utjecaju klorida,
- postojanost prema interkristalnoj koroziji je viša što je viši sadržaj ferita,
- bolja otpornost na opću i rupičastu koroziju u odnosu na austenitne nehrđajuće čelike,
- čvrstoća je također veća u odnosu na čvrstoću austenitnih čelika,
- teže se stvaraju karbidi  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (krom se otapa u feritu, a ugljik u austenitu),
- intermetalna sigma-faza može nastati u austenitu i feritu,
- primjene na povišenim temperaturama je moguća do maksimalno 250 - 350°C zbog pojave “krhkosti 475” koja se javlja u dupleks čelicima u feritnoj fazi (po istom principu kao i kod feritnih čelika),
- magnetični,
- temperatura primjene je između -50 i +350°C.

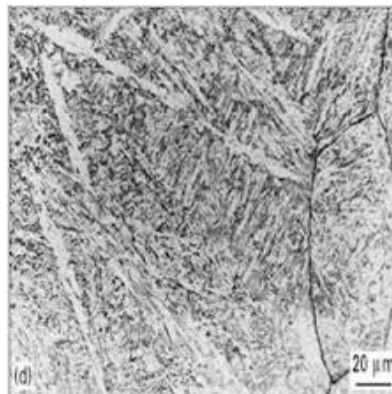
**Primjena:** u industriji nafte i plina (crpke, destilatori, desalinizatori, ventili, cjevovodi, pumpe), petrokemijskoj industriji (alati za ekstruziju PVC filma, apsorberi, separatori, izmjenjivači topline), kemijsko-procesnoj industriji (u proizvodnji kiselina, rad s otopinama HF u  $\text{HNO}_3$ , uređaji za  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sapnice), brodogradnji (osovine brodskog vijka, kormila, crpke, grijači, ležajevi), industriji papira (ventili, cijevi regeneracijskih peći, osovine mješača, pročišćavanje vode) [4].

#### 2.2.4. Martenzitni nehrđajući čelici

Martenzitni nehrđajući čelici, zbog potrebe zakaljivanja, imaju povišeni udio ugljika (0,20-1,0%), te u pravilu iznad 13% Cr (do 18%). Mogu sadržavati i do 1,3% Mo i 2,5% Ni [4].

Feromagnetični su i optimalna mehanička svojstva i korozijska postojanost postiže se kaljenjem na zraku ili u ulju i naknadnim popuštanjem.

Martenzitni čelici kristaliziraju iz taline u delta ferit, a zatim pri hlađenju prelaze u austenit, koji daljnim hlađenjem prelazi u martenzit (Slika 5).



Slika 5. Mikrostruktura martenzitnih nehrđajućih čelika [6]

Mala toplinska vodljivost ovih čelika zahtjeva postepeno ugrijavanje na temperaturu austenitizacije i gašenje u ulju ili vakuumu (i zbog opasnosti od oksidacije). Što je viši %C i %Cr to će biti potrebna viša temperatura austenitizacije da se otopi što više ugljika u austenitu (zbog zakaljivosti) i što više kroma (zbog korozijske postojanosti).

Martenzitni nehrđajući čelici mogu se podijeliti u dvije podskupine [4]:

1. konstrukcijski (sadrže do  $\approx 0,25\%$  C, poboljšavaju se, korozijska postojanost) i
2. alatni čelici ( $> 0,3\%$  C, nakon kaljenja se nisko popuštaju, otpornosti na abrazijsko trošenje).

Svojstva martenzitnih nehrđajućih čelika [4]:

- osjetljivost prema vodikovoj krhkosti posebno u sulfidnim okolišima,
- imaju lošu otpornost na udarni lom kod sniženih temperatura,
- u odnosu na feritne i austenitne nehrđajuće čelike imaju višu tvrdoću i čvrstoću te otpornost na trošenje,
- mogu se kaliti, jer imaju transformaciju  $\gamma \leftrightarrow \alpha$ ,
- imaju poboljšanu granicu razvlačenja i otpor puzanju pri povišenim temperaturama,
- obično se koriste u poboljšanom stanju.

Da bi martenzitni čelik imao povišenu postojanost prema koroziji i zadovoljavajuća mehanička svojstva potrebno je povišiti sadržaj kroma na 17 - 18%. Međutim, porast sadržaja kroma neizbježno dovodi do proširenja područja delta ferita [4].

To se može izbjeći [4]:

1. povišenjem sadržaja ugljika (nepovoljno se utječe na korozijsku postojanost) ili
2. dodatkom određene količine nikla (1,5 - 2%) koji sužava područje delta ferita.

Ukoliko se sadržaj ugljika smanji ( $< 0,10\%$ ) tada nastaju tzv. **mekomartenzitni nehrđajući čelici** koji spadaju u visokočvrste čelike (granica razvlačenja do 1000 N/mm<sup>2</sup>). Sniženje mehaničkih svojstava (čvrstoća, granica razvlačenja) u tom slučaju nadomješta se legiranjem s Cr (13 - 18%), Ni (1 - 6%) i Mo ( $< 3\%$ ) [4].

Mekomartenzitni nehrđajući čelici se primjenjuju za izradu dijelova strojeva i aparata izloženih djelovanju nečistog zraka (iznimno djelovanju morske vode), izradu lopatica Peltonovih i Kaplanovih turbina, za valjke u proizvodnji papira, izradu dijelova pumpi (rotori, osovine, lopatice, klizne plohe) [4].



### 3. KOROZIJSKA POSTOJANOST NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

Nehrđajući čelici svoja svojstva visoke korozijske postojanosti duguju prisutnosti pasivnog oksidnog filma bogatog kromom na njihovoj površini koji nastaje spontano, prirodnim procesima oksidacije u sredinama (medijima) koji sadrže dovoljno kisika. Iako izuzetno tanak, približno 1-5 nanometara ( $1-5 \times 10^{-9} \text{ m}$ ) i oku nevidljiv, ovaj zaštitni film čvrsto prijanja i kemijski je stabilan u uvjetima koji osiguravaju dovoljnu količinu kisika na površini. Dodatno, obzirom na prirodu i spontano formiranje, zaštitni oksidni film, ima i važno svojstvo samoobnavljanja – čak i kada je, npr. u postupcima mehaničke strojne obrade, ukloni s površine, u sredinama s dovoljno kisika, gotovo trenutno, sam će se obnoviti (Slika 6.) [3].



Slika 6. Prikaz mehanizma samoobnavljanja pasivnog filma kromovih oksida na površini [12]

#### 3.1. Uvjeti korozijske postojanosti nehrđajućih čelika

Korozijska postojanost je svojstvo otpornosti materijala na djelovanje okolnog medija i drugih čimbenika koji utječu na njega. Korozijski je postojaniji onaj materijal kod kojeg, u jednakim vanjskim uvjetima, dolazi do manje intenzivnog razaranja na površini ili do neželjenih promjena mikrostrukture [7].

Osnovni uvjet korozijske postojanosti čelika je **legiranje kromom**. Ako je taj sadržaj kroma minimalno 12 % u čvrstoj otopini tada taj čelik nazivamo nehrđajućim, jer za razliku od klasičnih ugljičnih čelika u mnogim medijima kao što su voda, vodene otopine, tekućine biološkog podrijetla, vlažni zrak i sl. – ne hrđa. Današnji korozijski postojani čelici sadrže i do 30 % kroma u čvrstoj otopini. Ovi materijali imaju svojstvo pasivacije, tj stvaranja guste tanke zaštitne prevlake ili filma (debljine 1 do 10 nm). Osim kroma, na pasivaciju pozitivni učinak ima i legiranje sa niklom, molibdenom, volframom, titanom i aluminijem koji moraju biti otopljeni u kristalu mješancu željeza. Maseni udio ugljika također djeluje na korozijsku postojanost. Što je postotak ugljika veći, to je i veća opasnost od stvaranja karbida, posebno kromovih, čime se osiromašuje čvrsta otopina legirnim elementima [7].

Drugi važan uvjet korozijske postojanosti čelika jest **homogena monofazna mikrostruktura**. Da bi se izbjegla opasnost nastanka lokaliteta čiji je elektropotencijal različit od elektropotencijala osnovne mase čelika, tj. opasnost pojave galvanskih članaka u strukturi, korozijski postojani čelici teorijski bi morali imati potpuno feritnu (F), austenitnu (A) ili martenzitnu (M) mikrostrukturu, bez karbida, oksida ili drugih intermetalnih faza. Monofazna feritna mikrostruktura postiže se legiranjem alfaformirajućim elementima (feritotvorcima) od kojih je najjači krom i uz njega još i silicij, aluminij, molibden, vanadij, niobij i titan. Gammaformirajući elementi (austenotvorci) omogućuju stvaranje monofazne austenitne strukture i to su nikal kao najjači te mangan, kobalt, bakar i dušik. Uvid u postignutu mikrostrukturu na osnovi poznatog kemijskog sastava daju tzv. strukturni dijagrami [7].

### 3.2. Utjecaj legirnih elemenata na svojstva nehrđajućih čelika

Glavni legirni element u nehrđajućim čelicima su : krom, nikal, molibden, mangan, silicij a u posebnim slučajevima to su : titan, tantal, niobij. Ugljik je sastavni dio čelika i ne smatra se legirajućim elementom. Visina njegovog udjela smatra povećava čvrstoću i granicu razvlačenja, a snižava duktilnost (udarnu radnju loma, razvlačenje, i kontrakciju presjeka). Izbjegava se povećanje udjela ugljika, jer se dio kroma spaja u karbide tako da preostali krom postaje nedjelotvoran za pasivaciju [8].

**KROM (Cr)** - najvažniji element u legiranju nehrđajućeg čelika. Element koji daje nehrđajućem čeliku njegovu osnovnu korozijsku otpornost, tj. omogućuje stvaranje pasivnog sloja. Otpornost na koroziju povećava se s povećanjem udjela kroma. Također, krom povećava otpornost na oksidaciju pri visokim temperaturama. Krom je jak karbidotvorac i proširuje područje ferita, jer je tzv. alfaformirajući element. Također, djeluje na smanjenje toplinske vodljivosti i toplinske rastezljivosti [8].

**NIKAL (Ni)** - razlog za dodavanje nikla je postizanje austenitne monofazne strukture. Povećava žilavost (udarnu radnju loma) čelika i pri niskim temperaturama. Smanjuje toplinsku vodljivost i toplinsku rastezljivost. Također, smanjuje stopu korozije i zato ima prednost korištenja u kiselim okruženjima. Kod precipitacijski otvrdnutih čelika nikal se koristi za dobivanje intermetalnih spojeva koji povećavaju čvrstoću [8].

**MOLIBDEN (Mo)** - povećava otpornost na opću i lokalnu koroziju osobito u kontaktu s kiselinama. Dodaje se i da bi smanjio opasnost od pojave krhkosti nakon popuštanja. Povišuje čvrstoću pri povišenim temperaturama i proširuje područje ferita. Molibden također potiče stvaranje sekundarne faze kod feritnih, feritno-austenitnih i austenitnih čelika. Kod martenzitnih čelika povećava tvrdoću pri povišenim temperaturama zbog utjecaja na precipitacijske karbide [8].

**MANGAN (Mn)** - se koristi kod nehrđajućih čelika da bi mu se poboljšala duktilnost. Njegov utjecaj na feritno/austenitno stanje ovisi o temperaturi: pri niskoj temperaturi mangan je austenitni stabilizator, ali pri visokim temperaturama je feritni stabilizator. Djeluje dezoksidirajuće, a na sebe veže i sumpor koji je najčešće poznat kao uzrok toplih pukotina u zavaranom spoju [8].

**TITAN (Ti)** - posjeduje jak afinitet prema kisiku, ugljiku, dušiku i sumporu. Najjači je karbidotvorac. Njegovi karbidi teško se raspadaju pri povišenim temperaturama. Djeluju na sužavanje austenitnog područja. U austenitne čelike se dodaje jer povećava otpornost na interkristalnu koroziju, ali također poboljšava mehanička svojstva pri visokim temperaturama. U feritne nehrđajuće čelike se dodaje kako bi poboljšao izdržljivost i korozijsku otpornost. Kod martenzitnih čelika titan smanjuje tvrdoću i povećava otpornost pri povišenim temperaturama [8].

**SILICIJ (Si)** - povećava otpornost na oksidaciju, kako pri visokim temperaturama tako i u snažnim oksidirajućim otopinama na nižim temperaturama. Kao i mangan djeluje dezoksidirajuće, pa se koristi u proizvodnji nehrđajućih čelika. Povećava čvrstoću i otpornost na trošenje [8].

**DUŠIK (N)** - povećava otpornost na lokalnu koroziju, osobito u kombinaciji sa molibdenom. Kod feritnih nehrđajućih čelika dušik snažno smanjuje žilavost i korozijsku otpornost. Kod martenzitnih i martenzitno-austenitnih čelika dušik povećava tvrdoću i čvrstoću, ali smanjuje žilavost [8].

## 4. MEHANIZMI KOROZIJSKOG OŠTEĆIVANJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

Postoji osam osnovnih pojava oblika korozije:

1. opća korozija
2. galvanska korozija
3. korozija u procijepu
4. rupičasta korozija (pitting)
5. interkristalna korozija
6. selektivna korozija
7. erozijska korozija
8. napetosna korozija

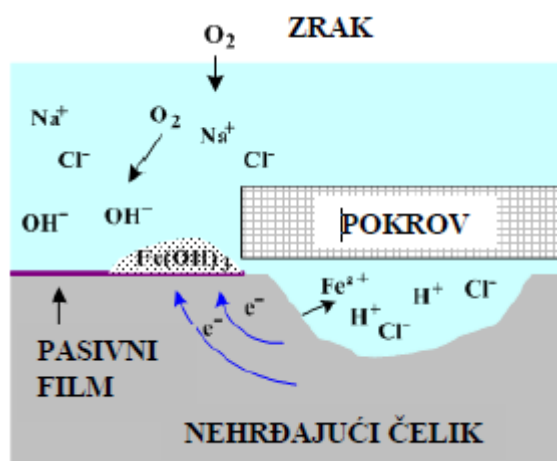
Kod nehrđajućih ili korozijski postojanih čelika može se izdvojiti četiri karakteristična i najčešća pojava oblika korozije: *korozija u procjepu*, *rupičasta*, *interkristalna* i *napetosna korozija*.

### 4.1. Korozija u procjepu

Konstruktivna rješenja koja imaju za posljedicu nastanak procjepa između pojedinih dijelova konstrukcije izrađene od nehrđajućih čelika mogu dovesti do pojave iniciranja korozijskih procesa isključivo u tom području uslijed nastanka lokalnih članaka diferencijalne aeracije kao i nagomilavanja agresivnih čimbenika iz medija unutar procjepa [3].

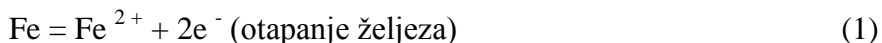
Kod nehrđajućih čelika brojni međusobno povezani čimbenici (metalurški, geometrijski) kao i značajke medija utječu na iniciranje i propagiranje korozije u procjepu.

Prilikom korozije, otpušteni metalni ioni (prvenstveno kroma) dovode unutar procjepa do povećanja kiselosti uslijed niza reakcija hidrolize koje dovode do migracije i nagomilavanja kloridnih iona u mediju unutar procjepa (Slika 7.) [3].



Slika 7. Mehanizam nastanka korozije u procjepu [9]

Anodna reakcije unutar jamice:



Elektroni putuju do anode prema katodi (pasivna površina) gdje se nastaje katodna reakcija:



Kao rezultat tih reakcija elektrolit u jamici zauzima pozitivan električni naboj u suprotnosti s elektrolitnom koji okružuje jamicu, koji postaje negativno nabijen.

Pozitivno nabijen elektrolit privlači negativne ione klorida  $\text{Cl}^{-}$  povećavajući kiselost prema reakciji:



Pri tom pH elektrolita u jamici se smanjuje (povećavah se kiselost) od 6 do 2 - 3, što uzrokuje daljnje ubrzanje procesa korozije, donosno sprečava repasivaciju i potiče daljnju propagaciju jamice.

Kako je za nastanak, održavanje i obnavljanje pasivnog filma nužno neometano prisustvo kisika, svaka nehomogenost (procjep nastao konstrukcijskim rješenjem, pregrubo obrađena površina koja ima za posljedicu nastanak riseva, neuklonjene metalne kapljice nastale zavarivanjem, organska onečišćenja i sl.) mogu dovesti do lokalne depasivacije nehrđajućeg čelika unutar tako stvorenih procjeka te, dodatno, uslijed nepovoljnog omjera anodnih (unutar procjeka) i katodnih područja (ostatak konstrukcije – izvan procjeka) do vrlo velikih brzina razaranja [3].

Smanjenje sklonosti prema koroziji u procjepu postiže se sa [3, 10]:

- odgovarajućim projektnim rješenjima i tehnološkom disciplinom,
- korištenjem čelika s većim udjelima Cr, Mo, N i Cu,
- katodnom zaštitom,
- izbjegavanjem naslaga,
- drenažom,
- izbjegavanjem stagnacije medija (miješanje, cirkulacija, aeracija).

#### 4.2. Rupičasta korozija (pitting)

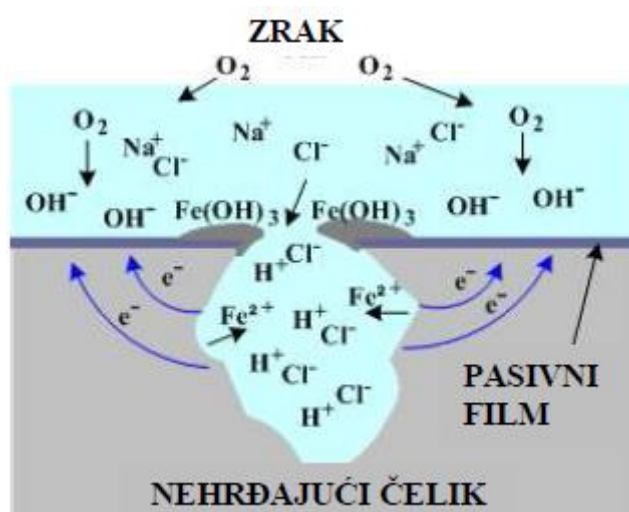
Rupičasta (pitting) korozija je prema mnogim autorima najčešći oblik elektrokemijskog razaranja uzrokovanog lokalnom depasivacijom metala koji su uobičajeno u pasivnom stanju popust nehrđajućih čelika [3].

Ova korozija nastaje u agresivnim elektrolitima, a pritom nastaju korozijski članci s vrlo velikom katodnom (pasivnom) i malom anodnom (aktivnom) površinom.

Kloridni ioni u vodenim otopinama specifičan su agresivni čimbenik koji često uzrokuje rupičastu koroziju na takvim materijalima, a slično negativno djelovanje imaju i ostali

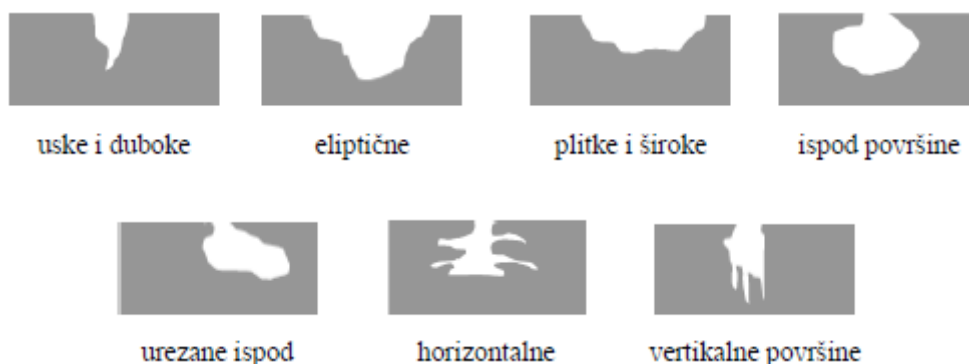
halogenidni ioni ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) koji dovode do razaranja pasivnog filma. Kloridi, koje mnogi autori navode kao najvažnijeg uzročnika lokalnih procesa razaranja su anioni jake kiseline. Mnogi metalni kationi posjeduju znatnu topivost u kloridnim otopinama. Dodatno, kloridi su relativno mali anioni s velikom moći difuzije što ometa pasivaciju [3, 10].

Kemijske reakcije unutar jamice iste su kao i kod korozije u procjepu. Uslijed anodne i katodne reakcije stvara se razlika potencijala jer elektrolit u jamici zauzima pozitivan, a elektrolit koji okružuje jamicu zauzima negativan električni naboj. Pozitivno nabijen elektrolit privlači negativne ione klorida  $\text{Cl}^-$ . PH elektrolita u jamici se smanjuje (povećava se kiselost) od 6 do 2 - 3, što uzrokuje daljnje ubrzanje procesa korozije, odnosno sprečava repasivaciju i potiče daljnju propagaciju jamice [Slika 8.].



Slika 8. Mehanizam nastanka rupičaste korozije [11]

Rupičasta korozija smatra se autokatalitičkim procesom – jednom kada jamica (pit) nastane i pokrene se korozijski proces dolazi do znatnih promjena u mediju unutar jamice koji postaje osiromašen katodnim reaktantima (npr. otopljenim kisikom), obogaćen metalnim kationima i kloridima (Slika 9., Slika 10.).



Slika 9. Oblik rupica kod rupičaste korozije



Slika 10. Primjer oštećenja uzrokovanog rupičastom korozijom [18]

Vrlo često, pojava ovog oblika korozije nehrđajućih čelika izazvana je s nastankom područja obojenosti, oksida različitog kemijskog sastava i debljine – tzv. zona toplinskih nijansi (engl. "heat tints ozone"). S obzirom na prirodu (mekanizam) korozijske postojanosti ovih materijala, koji se zasniva na spontano formiranom pasivnom filmu kromovih oksida, ovakva područja obojenosti značajno, negativno utječu na korozijsku otpornost zavarenog spoja [3].

Otpornost na rupičastu koroziju može se procijeniti na osnovi vrijednosti *ekvivalenta-a otpornosti prema pittingu* (pitting resistance equivalent number) ili PREN [13] odnosno tzv. djelotvorne sume elemenata (DS) [7]:

a) za feritne nehrđajuće čelike  $\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3 \% \text{Mo}$

b) za austenitne nehrđajuće čelike  $\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3 \% \text{Mo} + 30 \% \text{N}$

c) za austenitno-feritne (dupleks) nehrđajuće čelike  $\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3 \% \text{Mo} + 16 \% \text{N}$

Prema iskustvu, umjerenu otpornost na rupičastu koroziju čelik ima uz  $\text{PREN} > 25$ , a veliku uz  $\text{PREN} > 35$  [7].

Smanjenje sklonosti prema rupičastoj koroziji postiže se sa [4]:

- povećanjem otpornosti materijala (legiranjem s Cr, Mo, Ni),
- smanjenjem agresivnosti korozijskog okoliša,
- inhibicijom,
- deaeracijom,
- katodnom zaštitom,
- smanjenjem hrapavosti površine (poliranjem),
- čišćenjem površine (mekaničko, kemijsko ili elektrokemijsko),
- naknadnom obradom zavarenih spojeva (mekanička, kemijska ili elektrokemijska).

### 4.3. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija razara materijal na granicama zrna šireći se na taj način u dubinu (Slika 11.). Ta vrsta korozije uglavnom se pojavljuje na legurama. Interkristalna korozija je najopasniji oblik korozije jer može dugo ostati neprimijećena, a naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala. Konačna je posljedica interkristalne korozije lom ili čak raspad materijala u zrna [14].



Slika 11. Interkristalna korozija [14]

Ovom obliku korozije skloni su austenitni i feritni čelici, martenzitni tipovi čelika potpuno su otporni. Bifazne strukture (posebice austenitno-feritne s višim udjelom ferita) otpornije se od monofazne strukture austenita, odnosno ferita. Sporijim hlađenjem ili grijanjem nehrđajućih čelika i zadržavanjem u temperaturnom intervalu od 480 °C do 820 °C izlučuju se metalni karbidi. Krom ima veliki afinitet prema ugljiku i stvara na granicama zrna neke od svojih karbida kao:  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  ili  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Karbide kroma stabilniji su od karbida željeza. Računski se dobiva da ugljik za stvaranje karbida s kromom potroši 94,3% kroma. Tako se neposredno i drastično smanjuje udio kroma u zrnu. Ako udio kroma padne ispod 11,7 %, metal lokalno gubi svojstva nehrđajućeg čelika i postaje sklon interkristalnoj koroziji. Često se spominje da se čelik tada nalazi u senzibiliziranom stanju. Time su stvoreni uvjeti da zbog djelovanja agresivnog medija tijekom eksploatacije, počne interkristalna korozija. Svakako treba izbjegavati preveliki unos topline tijekom zavarivanja, ali i nepotrebnu toplinsku obradu [8].

Smanjenje sklonosti interkristalnoj koroziji postiže se [14]:

- žarenjem (1050 °C - 1100 °C, 10-40 min), pri čemu se  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  otapa + gašenje u vodi,
- stabilizacijom karbidotvornim metalima: Ti, Nb, Ta; grijanjem se između zrna izlučuju TiC, NbC, TaC,
- snižavanjem udjela  $\text{C} < 0.03 \%$  što onemogućuje izlučivanje karbida.



#### 4.4. Napetosna korozija

Napetosna korozija je korozijski mehanizam u kojem kombinacija suspektog materijala, prisutnih vlačnih naprezanja i značajki medija dovode do pojave pukotina u materijalu. Vrlo je složena pojava podložna utjecajima brojnih čimbenika, a napreduje transkristalno ili interkristalno i nastupit će najčešće na hladno deformiranim lokalitetima, jer tamo zaostaju naprezanja ili u okolini zavarenih spojeva gdje su veća zaostala naprezanja i strukturne promjene.

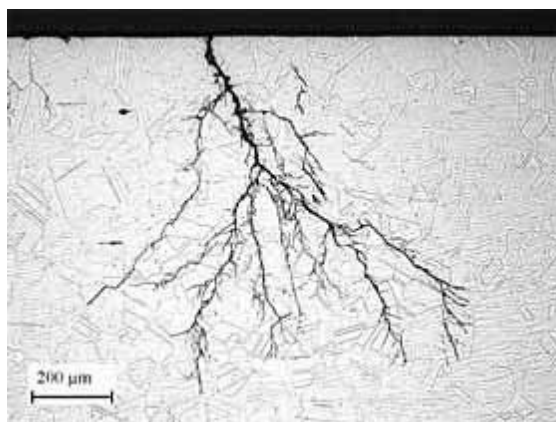
Napetosti u nehrđajućim čelicima uzrokuju slabljenje pasivnog filma olakšavajući depasiviranje, i to napose na mjestima izbijanja defekata rešetke na površinu metala.

Vrlo često počinje pitingom. Pritom redovito najprije nastaju sitna klinasta žarišta pitinga koja se u početnom razdoblju indukcijskog perioda i inkubacije pojavljuju vrlo sporo. Nakon toga se na dnu nekih žarišta pojavljuju vlasaste pukotine koje se brzo proširuju i prodiru u materijal, a zatim se međusobno povezuju sve dok ne dođe do krhkog loma.

Ovaj tip korozije se javlja ako su ispunjena sljedeća tri uvjeta [3, 10]:

1. prisutnost vlačne napetosti uzrokovane zaostalim ili radnim naprezanjima,
2. prisutnost klorida ili kisika u mediju i
3. minimalna temperatura od 60°C ispod koje se općenito ne pojavljuje napetosna korozija (osim u izrazito kiseloj otopini).

Napetosna korozija problematična je za predviđanje jer prije pojave pukotina na konstrukciji nema nikakvih naznaka po kojima bi mogli naslutiti njeno iniciranje, pa su otkazi koji nastaju zbog ove vrste korozije neočekivani (Slika 12.).



Slika 12. Primjer oštećenja uzrokovanog napetosnom korozijom [15]

Najopasnija oštećenja nehrđajućih čelika uslijed napetosne korozije nastaju gotovo uvijek uz istodobnu interkristalnu koroziju.

Smanjenje sklonosti prema napetosnoj koroziji postiže se sa izbjegavanjem velikih vlažnih naprezanja i napetosti u materijalu. Stoga se napetosti u nehrđajućim čelicima poslije obrade deformiranjem te nakon toplinske obrade i zavarivanja popuštaju žarenjem. Sprečavanje unutrašnjih naprezanja i nastajanje pukotina postiže se grijanjem iznad 850 - 900°C [7].

Skлонost nehrđajućih čelika napetosnoj koroziji može se smanjiti [4]:

- sniženjem sadržaja dušika ispod 0,04%, odnosno povišenjem sadržaja ugljika i bakra,
- katodnom zaštitom uz niske gustoće električne struje,
- deaeracijom,
- sniženjem temperature kloridnih i lužnatih otopina,
- desenzibilizacijom za interkristalnu koroziju,
- dodatkom snažnih pasivatora (npr. kromata), itd.
- zamjenom austenitnih sa austenitno-feritnim (dupleks) nehrđajućim čelicima koji su manje osjetljivi na ovaj tip korozije.

## 5. ZAŠTITA OD KOROZIJE

Svojstva površinskih slojeva konstrukcijskih metala često određuju njihovu vrijednost jer ona presudno utječu na trajnost u eksploataciji, a time i na ekonomičnost primjene. Zato se posvećuje sve veća pažnja inženjerstvu površina i tehnologijama površina. Sve više se tehnologije površina označavaju kao ključne jer o njima uvelike ovisi kvaliteta proizvoda. Na temeljnim fizikalnim i kemijskim zakonitostima procesa izvršena je klasifikacija postupaka obrade površina. Temeljna je podjela na postupke prevlačenja i na postupke modificiranja. Kod postupaka prevlačenja površinski sloj se stvara na polaznoj površini dok kod postupaka modificiranja površinski sloj nastaje od polazne površine prema unutrašnjosti metala [16].

### 5.1. Pripreme površine metala

Priprema površine metala je glavni preduvjet za kvalitetno prevlačenje. Prije svake zaštite potrebno je sa površine ukloniti nečistoće kao produkte korozije, okujinu, masnoće i drugo. Nečistoće se uklanjaju postupcima čiji karakter i redoslijed ovise o stupnju onečišćenja, vrsti prevlake, željenom izgledu proizvoda [16].

Postupci pripreme površine prije zaštitnog prevlačenja su [16]:

- mehanički,
- kemijski,
- elektrokemijski.

A prije nanošenja prevlaka provode se i postupci odmašćivanja.

#### 5.1.1. Mehanička obrada

Mehaničkom obradom se skidaju korozijski produkti i ona sadrži slijedeće postupke [16]:

- **Brušenje** (grubo i fino), a provodi se čvrstim ili elastičnim kolutovima s abrazivom ili neprekidnom trakom s abrazivom.
- **Poliranje**, tj. uklanjanje neravnina zaostalih nakon brušenja provodi se pastom ili prahom za poliranje.
- **Obrada u bubnjevima** se provodi za sitne predmete (neosjetljive za udar) uz rotiranje s abrazivom (kvarcni pijesak, a u novije vrijeme korund).
- **Četkanje**, tj. skidanje rahlih korozijskih produkata s površine metala četkama od metalne tice (čelik, mjed) ili perlona. Pri strojnoj obradi se koriste rotirajuće četke.
- **Pjeskarenjem** se uklanjaju korozijski produkti, te stare metalne ili nemetalne prevlake i to u struji kvarcnog pijeska ili u novije vrijeme u struji korunda s komprimiranim zrakom (iz mlaznica). Upotrebom korunda otklonjen je nedostatak pjeskarenja kvarcnim pijeskom u smislu stvaranja za zdravlje opasne silikatne površine koja izaziva tešku

bolest dišnih organa, silikozu. Primjenom mlaza vode kojoj je dodan pijesak, mehanički se uklanjaju nečistoće, a smanjuje se i prašina u zraku. Kod nehrđajućih čelika za pjeskarenje se koriste čiste, fine i tvrde nemetalne abrazivne čestice (npr. aluminija i silicij-karbida) koje u sebi ne smiju sadržavati ione željeza.

- **Sačmarenje**, postupak sličan pjeskarenju, provodi se mlazom čelične sačme pomoću specijalnih mlaznica.
- **Staklarenje**, postupak sličan pjeskarenju, ali se umjesto pijeska koriste staklene kuglice.

### 5.1.2. *Kemijska obrada*

Kemijska obrada u otopinama kiselina ili lužina (dekapiranje) služi za uklanjanje korozivskih produkata i anorganskih onečišćenja s površine metala.

Razlikuje se [16]:

- kiselinsko dekapiranje (najčešće u otopinama sumporne ili klorovodične kiseline za željezo i čelik, te u otopini dušične kiseline za bakar)
- lužnato dekapiranje (u otopini natrijevog hidroksida).

Zahtjevi koji se postavljaju kao sredstva za kemijsku obradu su brzo otapanje korozivskih produkata, niska cijena, neotrovnost, mogućnost regeneriranja, neisparljivost i što manje otapanje metala. Otapanje metala se sprječava dodatkom inhibitora korozije [16].

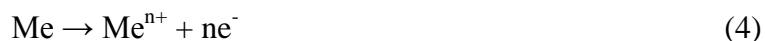
### 5.1.3. *Elektrokemijska obrada*

Elektrokemijska obrada uključuje:

- elektrokemijsko nagrizanje,
- elektrokemijsko poliranje.

**Elektrokemijsko nagrizanje** je uklanjanje oksida i drugih produkata korozije s površine metala, uronjenog u elektrolit, istosmjernom strujom. Može biti anodno i katodno.

Kod anodnog nagrizanja metal je spojen kao anoda. Korozivski produkti se uklanjaju s površine zbog otapanja metala:



Dobri rezultati postižu se kod predmeta koji nemaju veće izbočine ili udubljenja zbog ravnomjernije raspodjele gustoće struje.

Kod katodnog nagrizanja metal je spojen kao katoda i nalazi se u otopini kiseline. Na metalu se pri katodnom nagrizanju razvija vodik:



koji mehanički odstranjuje okside s površine metala. Kod katodnog nagrivanja nema opasnosti od otapanja metala, ali postoji opasnost od vodikove krhkosti koja se može spriječiti kombiniranjem anodnog i katodnog nagrivanja.

Elektrokemijsko nagrivanje se primjenjuje u arheologiji pri skidanju produkata korozije i raznih nakupina nastalih tijekom stoljeća na predmetima potonulih brodova u moru.

**Elektrokemijsko poliranje** je postupak pri kojem, za razliku od mehaničkog poliranja, ne dolazi do promjene metalne strukture zbog topline oslobođene trenjem. Metalni dijelovi koje treba elektropolirati spojeni su kao anode u elektrolitu određenog sastava i koncentracije. Najčešće se upotrebljava smjesa  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i  $\text{HClO}_4$  uz dodatak  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . Za katode se upotrebljavaju grafit i olovo [16].

#### 5.1.4. Odmašćivanje

Odmašćivanje je potpuno uklanjanje masnih tvari s površine metala i neophodno je kod pripreme površine za kvalitetno nanošenje prevlaka kako bi prevlaka dobro prijanjala na metalnu površinu.

Postupci odmašćivanja su [16]:

1. pomoću lužnatih otopina,
2. pomoću organskih otapala,
3. elektrokemijsko odmašćivanje.

##### 1. Odmašćivanje lužnatim otopinama

Odmašćivanje lužnatim otopinama (5-10%  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) provodi se u uređajima za odmašćivanje prskanjem vrućom lužnatom otopinom kao i upotrebom industrijskih deterdženata. Aluminij, cink i njihove legure ne smiju se odmašćivati u lužnatim otopinama jer se u njima otapaju. To isto vrijedi i za nemetalne materijale [16].

##### 2. Odmašćivanje organskim otopinama

Odmašćivanje organskim otapalima provodi se prskanjem otapala po predmetu, uranjanjem ili izlaganjem pari otapala. Zapaljiva su otapala derivati, nafte, benzin i petrolej, a nezapaljivi su trikloretilen i tetraklorugljik (ali su toksični) [16].

##### 3. Elektrokemijsko odmašćivanje

Elektrokemijsko odmašćivanje može biti katodno, anodno ili kombinirano.

**Katodno** odmašćivanje se provodi u kadi s lužnatom otopinom elektrolita u kojoj su predmeti, koje treba odmastiti, spojeni kao katode. Anode su od čelika ili nikla, koji su stabilni u lužnatim otopinama. Procesom elektrolize na katodi se izlučuje vodik koji mehanički odvaja masnoću s površine metala. Mjehurići vodika odnose sa sobom čestice ulja koje se kasnije u lužnatoj

otopini emulgiraju. Zbog opasnosti od vodikove krhkosti kombiniraju se anodno i katodno odmašćivanje.

**Anodno** odmašćivanje je slabije pa se provodi rjeđe. Naime, kisik koji se tim postupkom izdvaja na anodi, slabije od vodika odvaja masnoću sa površine. Za elektrokemijsko odmašćivanje upotrebljavaju se čelične posude koje se spajaju kao protuelektrode [16].

## 5.2. Zaštita prevlakama

Korozija metala može se zakočiti ili spriječiti nanošenjem prevlaka koje u prvom redu služe kao barijera prema agresivnom mediju. Prevlake mogu biti metalne i nemetalne, a nemetalne mogu biti anorganske i organske. U zaštiti čeličnih konstrukcija najveću primjenu imaju organske prevlake.

Osim za zaštitu od korozije, prevlake se često rabe i za zaštitu od mehaničkog trošenja, zbog estetskih razloga ili pak za regeneraciju istrošenih predmeta, odnosno reparaturu loše izrađenih predmeta. Ipak je i u tim primjerima poradi trajnosti sustava podloga-prevlaka važan zaštitni efekt prevlake.

Zaštitno djelovanje ovisi o vrsti i o debljini prevlake, o stupnju njezine kompaktnosti i o čvrstoći prijanjanja. S obzirom na to, na kvalitetu prevlake znatno utječe postupak nanošenja koji uključuje predobradu metalne površine za prevlačenje, nanošenje u užem smislu i završnu obradu prevlake, koja nije potrebna u svim postupcima prevlačenja [14].

### 5.2.1. Metalne prevlake

Metalne se prevlake nanose kada je uz antikorozivnu zaštitu važan metalni karakter površine, npr. radi čvrstoće i tvrdoće, otpornosti prema habanju, sjaja, toplinske ili električne vodljivosti itd. Među postupcima nanošenja metalnih prevlaka tehničko značenje imaju metode [12]:

- vrućeg uranjanja,
- difuzijske metalizacije,
- metalizacije prskanjem,
- fizikalne i kemijske metalizacije iz parne faze,
- metode oblaganja (platiranja, navarivanja),
- galvanotehnike,
- ionske izmjene i
- katalitičke redukcije.

Metalne se prevlake (Tablica 1.) mogu nanositi uranjanjem osnovnog metala u talinu pokrivnog metala. Pritom moraju biti ostvarena dva uvjeta: da osnovni metal ima mnogo više talište od pokrivnoga i da se oba metala legiraju, bilo međusobnim otapanjem bilo tvorbom intermetalnih spojeva. Na površini podloge u tijeku obradbe nastaje legura na kojoj pri vađenju zaostaje film

taline. On se hlađenjem skrućuje tako da se prevlaka sastoji od površinskog sloja prema sastavu istovjetnog talini i od međusloja legure u kojoj se udio osnovnog metala povećava s udaljenošću od površine prevučenog predmeta. Međusloj osigurava vrlo čvrsto prianjanje prevlake uz podlogu, ali je nastala legura obično krhka pa je, u pravilu, poželjno da njezina debljina bude što manja. Dobivanje kvalitetne prevlake vrućim uranjanjem moguće je samo onda ako talina potpuno kvasi sve obrađivane plohe. Da bi se to postiglo, predobradom se mora osigurati potpuna čistoća površine podloge i taline. Vrućim se uranjanjem najčešće nanose prevlake cinka, kositra, olova, Pb-legura i aluminijska, i to obično na ugljični čelik ili lijevano željezo, a rjeđe na bakar, Cu-legure i druge metale [12].

Tablica 1. Postupci nanošenja, metode i glavna svojstva metalnih prevlaka [12]

postupak	prevlake / podloge	metoda prevlačenja	značajke postupka i svojstva prevlaka
<b>vruće uranjanje</b>	Zn, ZnAl-legure, Sn, SnPb-legure, Pb-legure, Al i Al-legure na ugljične čelike, sivi lijev, Cu i Cu-legure	uranjanje obradaka u talinu koja kvasi podlogu i tvori s njom supstitucijske legure i/ili intermetalne spojeve	vrlo brz postupak, prikladan za kontinuirani rad; samo za nanošenje lako taljivih metala; slabo iskorištenje metala prevlake; teškoće pri regulaciji debljine sloja na profiliranim proizvodima; čvrsto prianjanje na podlogu zbog međusloja legure ili spoja
<b>vruće prskanje (štrcanje) ili šopiranje</b>	gotovo svi metali i legure na gotovo sve metalne i nemetalne podloge	prskanje metalne taline plinskim, elektrolučnim, plazmenim ili drugim pištoljem	univerzalan postupak glede materijala prevlake i podloge; mogućnost prevlačenja mnogim nemetalima; prikladno za velike proizvode, čak i na terenu; mogući su debeli slojevi i gruba regulacija debljine; tanke prevlake porozne, površina hrapava; veliki gubici pri prevlačenju duguljastih predmeta
<b>platiranje plastičnom deformacijom</b>	nehrđajući čelici, Al, Zn, Pb, Cu, Ag, Au, Ni i Ti na ugljični čelik, Al i Cu (bimetali)	zajedničko valjanje, provlačenje ili prešanje dvaju ili više metala; eksplozijsko platiranje; platiranje prahom	nemogućnost nanošenja tankih slojeva; prikladno za debele prevlake; skupi uređaji; teškoće pri spajanju i pri preradi otpadaka
<b>nataljivanje i navarivanje</b>	nataljuju se lako taljivi materijali na ugljični čelik, Cu i Cu-legure; navaruju se legirani čelici, monel i stelit na ugljični čelik i sivi lijev	nataljivanje prevlake bez taljenja podloge; navarivanje uz taljenje podloge	nataljivanje tanjih prevlaka bez strukturnih promjena u podlozi; navarivanje debljih, hrapavih prevlaka uz strukturne promjene u podlozi uz prevlaku
<b>lemljenje i lijepljenje</b>	nanose se folije Cu, Sn i Pb na metalne i nemetalne podloge	spajanje folija među -slojem mekog lema ili ljepila s podlogom	skupi uređaji; samo za tanke savitljive podloge
<b>difuzijska metalizacija</b>	prevlake Zn (šerardiziriranje), Al i AlFe-legura (alitiranje), Cr i CrFe-legura (inkromiranje), FeSi-legura, B i Fe <sub>2</sub> B te V na čelicima i Fe-ljevovima	visokotemperaturno izlaganje prašku ili plinskoj smjesi uz difuzijsku tvorbu legura i spojeva s metalom podloge	spor postupak, prikladan za male obratke; izvrsno prianjanje; ograničen izbor prevlaka i podloga; debljina sloja raste s temperaturom i vremenom izlaganja; moguće strukturne promjene u podlozi
<b>naparivanje</b>	gotovo svi metali, legure te mnogi metalni spojevi (karbidi, nitridi) na metalnim i nemetalnim podlogama	fizikalno: skrućivanje para na obratku (PVD-postupak); kemijsko: taloženje prevlake reakcijom u plinskoj fazi (CVD-postupak)	obično se provodi u vakuumu, često uz električno pražnjenje; prikladno za male obratke; skupa oprema; širok izbor prevlaka i podloga
<b>galvanotehnika (galvanostegija, galvanizacija, elektroplatiranje)</b>	Zn, Ni, Cr, Cu, Sn, Cd, Ag, Au, mjed na ugljični čelik, Cu i Cu-legure; na nemetale nakon posebne pripreme	katodna redukcija pri elektrolizi vodenih otopina metalnih spojeva	skupa oprema; sporo nanošenje; lako se regulira prosječna debljina sloja, ali je neravnomjerna na profiliranim proizvodima; moguće dobiti sjajne prevlake; Al se izlučuje iz nevodenih otopina
<b>ionska zamjena (cementacija)</b>	Cu, Sn, Ag, Au i Zn na neplemenitije metale (Cu i Sn na čelik, Sn, Ag i Au na Cu i Cu-legure, Zn na Al)	metal podloge ili neplemenitiji metal u kontaktu s njim (Al, Zn) ionizira dajući elektrone koji reduciraju ion metala u vodenoj otopini tvoreći prevlaku	jednostavna i jeftina oprema; brz postupak; tanki slojevi (do 2μm) ravnomjerne debljine; kupelji se brzo kvare; često slabo prianjanje i poroznost; ograničen izbor prevlaka i podloga
<b>katalitička redukcija</b>	NiP- i NiB-legure na ugljične čelike (kemijsko niklanje, niklanje bez struje); rjeđe Cu-legure na čelike	redukcija Ni <sup>2+</sup> iz vodene otopine tromim reducensom (hipofosfitom ili spojevima B i H) uz katalizu površinske podloge i prevlake	spor postupak; usko ograničen izbor prevlaka; vrlo ravnomjerna debljina sloja i mogućnost njezine regulacije; teško održavanje kupelji

### 5.2.2. Anorganske nemetalne prevlake

Nemetalne anorganske prevlake (Tablica 2.) nanose se mehanički i kemijski. Najvažniji postupak mehaničkog nanošenja jest emajliranje, tj stvaranje sloja alkalnog borosilikatnog stakla na metalnoj površini. Nemetalne anorganske prevlake (npr. oksidi) mogu se nanositi i prskanjem u rastaljenom stanju (metalizacija prskanjem). Mehanički se često nanose slojevi cementa ili betona, a dobivaju se prskanjem, premazivanjem ili oblaganjem. Primjenjuju se i naliči na temelju silikatnih veziva. Pri kemijskom nanošenju anorganskih prevlaka osnovni metal obično sudjeluje u stvaranju prevlake, čime se osigurava dobro prijanjanje. Kemijskim procesima u kojima sudjeluje metal podloge dobivaju se različite oksidne, fosfatne, kromatne i druge prevlake konverzijske prevlake [12].

Tablica 2. Postupci nanošenja, metode i glavna svojstva anorganskih nemetalnih prevlaka [12]

postupak	prevlake / podloge	metoda prevlačenja	značajke postupka i svojstva prevlaka
<b>emajliranje</b>	borosilikatno staklo na niskouglični čelik	obično dvoslojno; mokro: uranjanje u vodenoglinenu kašu, prelijevanje i prskanje; sušenje, pečenje; suho: puder na vrući sivi lijev (za pokrovni sloj)	skupi uređaji; lijepe, glatke, tvrde, ali krhke prevlake; korozijski otporne (osim u HF); na čeliku i Al do 0.2 mm; na sivom lijevu do 2 mm; za procesnu opremu deblje (višeslojno)
<b>bruniranje</b>	Fe-oksidi na ugljične čelike	izlaganje vrućoj lužini s oksidansima, vrućem zraku, oksidativnim talinama itd.	crna ili tamnosmeđa prevlaka, najčešće debela do 2 µm, porozna, upija svjetlo; bolje štiti impregnirana strojnim uljem; prikladno za optičke uređaje i vojnu opremu
<b>anodizacija (eloksiranje)</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na Al i Al-legure	anodna oksidacija pri elektrolizi u kiselim otopinama; naknadno začepijavanje pora	skupa oprema; mogućnost regulacije debljine sloja (10-25 µm); prevlaka tvrda, krhka i ravnomjerna; moguće dekorativno bojenje vodenim otopinama
<b>fosfatiranje</b>	netopljivi metalni fosfati na ugljični čelik, Zn i Al	uranjanjem ili prskanjem pomoću fosfatno-kisele otopine topljivih Zn-, Mn- i Fe-fosfata pretvorbom u netopljive	nestabilne otopine; sive prevlake; lako fosfatiranje (<1µm) izvrsna priprema za ličenje; teško fosfatiranje (>3µm) uz maziva protiv korozije i abrazije; prevlake čvrsto prijanjaju
<b>kromatiranje</b>	kromati Zn, Cd, Cr i Mg na prevlakama Zn i Cd te na Mg-legurama	uranjanje u kiselu otopinu kromata; za Mg-legure i elektrolizom (anodno)	na Zn i Cd bezbojni, žuti i zeleni filmovi (0.1-1µm); na Mg-legurama kemijski do 5 µm, anodno do 20 µm; štiti od atmosferske korozije
<b>patiniranje</b>	smjese hidroksida teških metala s karbonatima, sulfatima itd., metalni sulfidi na Cu, Cu-legurama, Ag itd.	obrada uranjanjem ili trljanjem različitim vodenim otopinama	dekorativno - zaštitni učinak; zeleni, smeđi i sivi slojevi



## 6. ZAŠTITA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA ORGANSKIM PREMAZIMA

Nehrđajući čelici svoja svojstva visoke korozijske postojanosti duguju prisutnosti pasivnog oksidnog filma bogatog kromom na njihovoj površini koji nastaje spontano, prirodnim procesima oksidacije u sredinama (medijima) koji sadrže dovoljno kisika. Ipak, ovi materijali, ukoliko su izloženi kloridima i ako nastupi pojava depasivacije, tj. razaranja pasivnog filma, skloni su cijelom nizu različitih lokalnih korozijskih fenomena. Zato se, ponekad, za korozijski zahtjevnije uvjete konstrukcije od nehrđajućih čelika dodatno štite organskim prevlakama.

Na slici 13. prikazan je primjer spremnika koji si nalazi na palubi broda izrađen od nehrđajućeg čelika i dodatno je zaštićen organskim premazima (temeljni epoksid, i završni poliuretan). Nanošenje organskih prevlaka na površinu metala danas je najraširenija metoda zaštite od korozije.

Organskim prevlakama se smatraju sve one koje čini kompaktnima organska tvar tvorbom opne. Takvi se slojevi dobiju nanošenjem organskih premaznih sredstava, uobičajenim premazivanjem, plastifikacijom, gumiranjem i bitumenizacijom.



Slika 13. Spremnik od nehrđajućeg čelika dodatno zaštićen organskim premazima

Glavni načini razvrstavanja organskih premaza su [17]:

- prema sastavu – najčešće prema vrsti veziva
- prema osnovnoj namjeni – premazi za zaštitu od korozije, premazi protiv biološkog obraštanja, za zaštitu od požara, za bolja mehanička svojstva površina, dekorativni premazi
- prema izgledu – sjajne i mat boje, bezbojni premazi, boje, neprozirne boje i lakovi, itd.

- prema podlogama na koje se nanose – premazi za drvo, metal, plastiku, građevinske boje itd.
- prema broju sastojaka koje se miješaju prije nanošenja – jednokomponentno, dvokomponentno, višekomponentno.
- prema načinu skrućivanja sloja – fizikalno isparavanje razrjeđivača ili otapala, kemijsko otvrdnjavanje reakcijama s vezivom.

Organske prevlake najčešće se nanose na metalne površine u dva ili više slojeva.

**Primarni sloj** ili često nazivan primer ili temeljni sloj je jedan od najvažnijih slojeva svih antikorozivnih premaza. Dobar temeljni sloj mora imati sposobnost da zaustavi ili uspori lokalnu koroziju. Primarne funkcije svih primera su [14]:

- dobra prionjivost i adhezija za površinu metala
- dobra kohezija
- inertnost prema okolini
- dobra prionjivost prema međusloju
- prikladna fleksibilnost

**Međusloj** se najčešće koristi u sustavima premaza kod kojih je važno dobiti određenu debljinu premaza. Glavne funkcije međusloja su [14]:

- pružiti sustavu određenu debljinu
- visoka kemijska otpornost
- otpornost na prolazak vlage
- povećati električnu otpornost sustava
- osigurati snažnu koheziju sustava premaza
- osigurati dobru prionjivost na primarni i vanjski sloj

**Završni sloj** je "prva linija" obrane od korozije. Završni slojevi obično koriste boje koje se suše na zraku ili lakove na bazi ulja koje otvrdnjavaju pri oksidaciji s kisikom; zatim akrilne i ostale lakove koji se suše isparavanjem razrjeđivača; poliuretanske i epoxy premazi koji otvrdnjavaju kemijskim umrežavanjem; i premazi koji otvrdnjavaju na povišenim temperaturama. Glavni zadaci završnog sloja su [14]:

- predstavljaju barijeru za ostale slojeve antikorozivnog premaza
- predstavljaju barijeru za okoliš
- otpornost prema kemikalijama, vodi i atmosferskim utjecajima
- otpornost na mehanička oštećenja
- dekorativna svojstva

Površina metala treba biti prethodno očišćena i pripremljena za nanošenje temeljnog

sloja. Svi slojevi kojima se tretira površina čine sustav premaza. Najčešće se koriste ovi sustavi:

- Bojenje i lakiranje
- Plastifikacija
- Gumiranje
- Bitumenizacija
- Konzervacija

Tendencija razvoja premaza kreće se prema razvoju ekološki prihvatljivih proizvodima s malo ili bez hlapivih tvari koje najviše onečišćuju zrak, te mogu biti štetne za zdravlje ljudi pri dužoj izloženosti.

### 6.1. Sastav organskih premaza

Kao **veziva** za boje i lakove često služe neisparljive organske tvari u obliku smola ili viskoznih kapljevina. Vrlo često se kombiniraju više vrsta veziva u jednom premaznom sredstvu da bi se postiglo željeno antikorozivno djelovanje. Veziva se rade na osnovi sušivih masnih ulja, poliplasta, derivata celuloze, prirodnih smola, prirodnog i umjetnog kaučuka.

**Punila** se miješaju u organske premaze kako bi snizila cijenu premaza, ali i kako bi poboljšala neka svojstva. Kao punila se rabe prirodne i umjetne anorganske tvari kao što su  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ , tinjac, talk, i azbest koji se danas izbjegava zbog svojeg kancerogenog djelovanja. Važno je istaći da punila i veziva moraju biti kompatibilna jedna s drugim kako bi se dobio kvalitetan premaz.

**Pigmenti** mogu biti dekorativna, antikorozijska i dekorativno-antikorozijska. Funkcija antikorozijskih pigmenata je da štite od korozije kada korozijski medij prodre kroz premaz do metalne površine i da štite od tog prodora tj. da su otporni na utjecaj medija kojim su podvrgnuti. Antikorozivni učinak pigmenata zasniva se na inhibiciji korozije, katodnoj zaštiti, neutralizaciji kiselih tvari iz otopine i na taloženju aniona iz okoline.

**Otapala** u premazima služe ponajprije za snižavanje viskoznosti premaza kako bi se mogli dobro aplicirati na površinu. Najčešće se rade od raznih vrsta ugljikovodika, alkohola, ketona, estera itd. Otapala i razrjeđivači dodaju se premazima u tvornicama, ali postoje i koncentracije premaza kojima se otapalo dodaje neposredno prije nanošenja. Pri hlapljenju otapala u zrak se otpuštaju pare koje su štetne za zdravlje ljudi i vrlo zapaljive, tako da postoji opasnost od eksplozije. Današnja tendencija je da se otapala zamjenjuju vodom i vodenim disperzijama.

Glavna karakteristika **aditiva** je da se dodaju premazima u malim udjelima koji ne prelaze 5 % masenih udjela. Glavni aditivi su katalizatori oksidativne polimerizacije, omekšivači veziva i organski inhibitori korozije. Postoje i aditivi koji služe za neke sporedne funkcije premaza poput bojila, fungicida, stabilizatori, antioksidansi, površinski aktivne tvari [17].

## 6.2. Plastifikacija - polimerne prevlake

Postupcima plastifikacije se na različite metalne i nemetalne proizvode nanose prevlake od plastičnih masa, najčešće većih debljina (od 0,2 do 5 mm). Iako su po svom sastavu ove prevlake vrlo slične premazima s poliplastičnim vezivima, uvelike se razlikuju od njih po tehnologiji nanošenja. Trend zaštite okoliša, koji je poseban utjecaj i važnost dobio proteklih godina značajno je utjecao i na povećanu upotrebu polimernih prevlaka koje se nanose u čvrstom stanju za zaštitu različitih konstrukcijskih materijala od korozije, obzirom da kod postupaka plastifikacije ne dolazi do isparavanja hlapivog otapala koje značajno opterećuje okoliš.

Procijenjeno je da se godišnje u atmosferu ispusti približno 360 000 tona hlapivih organskih komponenti kao rezultat nanošenja premaza. Na ubrzani razvoj i povećanje primjene polimernih prevlaka kao i na sve strože zahtjeve očuvanja okoliša te zbog povećane ekološke svijesti industrija premaznih sredstava je odgovorila razvijanjem cijelog niza vodorazrjeđivih boja - premaza, kod kojih je hlapiva organska komponenta zamijenjena vodom. Trenutno u Europi približno 10-15% svih nanešenih organskih prevlaka za zaštitu od korozije čine polimerne prevlake koje se nanose nekim od postupaka plastifikacije, a 75-85% od njih su na bazi epoksida. Za zaštitu od korozije vrlo često se još primjenjuju i praškovi na bazi poliestera i polietilena [12].

### 6.2.1. Postupci nanošenja polimernih prevlaka

Za nanošenje polimernih prevlaka razvijen je veliki broj postupaka, od kojih su najvažniji: lijepljenje i oblaganje, vruće prskanje, nataljivanje, fluidizacija i elektrostatičko naprašivanje. Od nabrojanih postupaka nanošenja polimernih prevlaka najveći tehnički značaj imaju postupci elektrostatskog naprašivanja i fluidizacije. Kao i kod nanošenja premaza, i kod svih postupaka nanošenja polimernih prevlaka od izuzetne je važnosti stanje površine podloge za postizanje odgovarajućih svojstava prevlake i njene trajnosti [12].

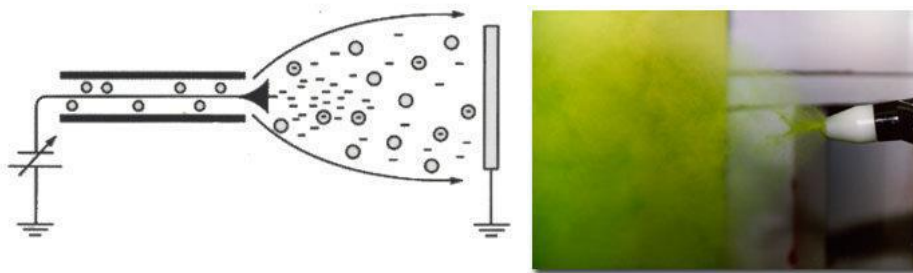
#### Elektrostatičko naprašivanje

Elektrostatičko naprašivanje vrlo često naziva se i suhim ličenjem, stoga što se kod ovog postupka plastifikacije metalnih podloga ne primjenjuje razrjeđivač niti otapalo, već se nanosi suhi polimerni prašak. Iz navedenog proizlazi i velika ekološka prednost ovog postupka, inače tehnološki vrlo srodnog elektrostatskom nanošenju boja i lakova, koja je i jedan od bitnih razloga njegove sve veće primjene, posebice zbog sve strožih zakonskih propisa koji reguliraju količinu ispuštanja para organskih otapala u pogonima za nanošenje premaza (lakirnicama). Osim navedenog smanjenja tj. izbjegavanja emisije otapala u atmosferu, postupak elektrostatskog naprašivanja polimernog praha, u odnosu na srodan postupak nanošenja premaza ima i druge, u prvom redu ekološke prednosti, od kojih su najvažnije [12]:

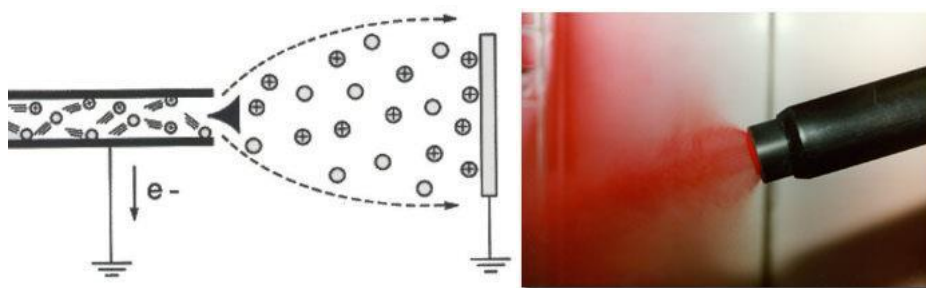
- veća mogućnost regeneriranja neiskorištenog praška (pomoću odgovarajućih pneumatskih separatora),
- smanjeno zagađivanje, kao i potreba obrade otpadnih voda,
- nema nakupljanja opasnog otpada,
- smanjenje utroška energije jer se topli zrak u dijelu postrojenja za zagrijavanje može vraćati u proces, obzirom da u njemu nema ishlapljelog otapala ili razrjeđivača.

Od svih postupaka nanošenja polimernih prevlaka, postupak elektrostatskog naprašivanja je najzastupljeniji i u većini slučajeva izvodi se u automatiziranim postrojenjima. Kod ovog postupka, čestice polimernog praška nabijaju se jednim od slijedeća dva načina:

- «klasičnim» elektrostatskim nabijanjem čestica (*tzv. corona procesi*), prolaskom praška kroz visokonaponsko električno polje u pištolju (Slika 14.), ili
- nabijanjem čestica uslijed trenja (*tzv. tribo – sistemi*), kod kojeg elektrostatsko nabijanje čestica nastaje kao posljedica trenja praška o izolatorske stjenke pištolja (Slika 15.).



Slika 14. Elektrostatsko nabijanje praška – corona proces [12]



Slika 15. Tribo-sistem nabijanja praška [12]

Nakon elektrostatskog nanošenja praha, predmeti se obrađuju grijanjem (pečenjem) na 180 do 250 °C, pri čemu se iz praha taljenjem oblikuje prevlaka. Proces nastanka prevlake odvija se pritom u tri faze: taljenje praška, povezivanje i razlijevanje. Kod duromernih praškova pritom se odvija još i proces kemijskog otvrdnjavanja.

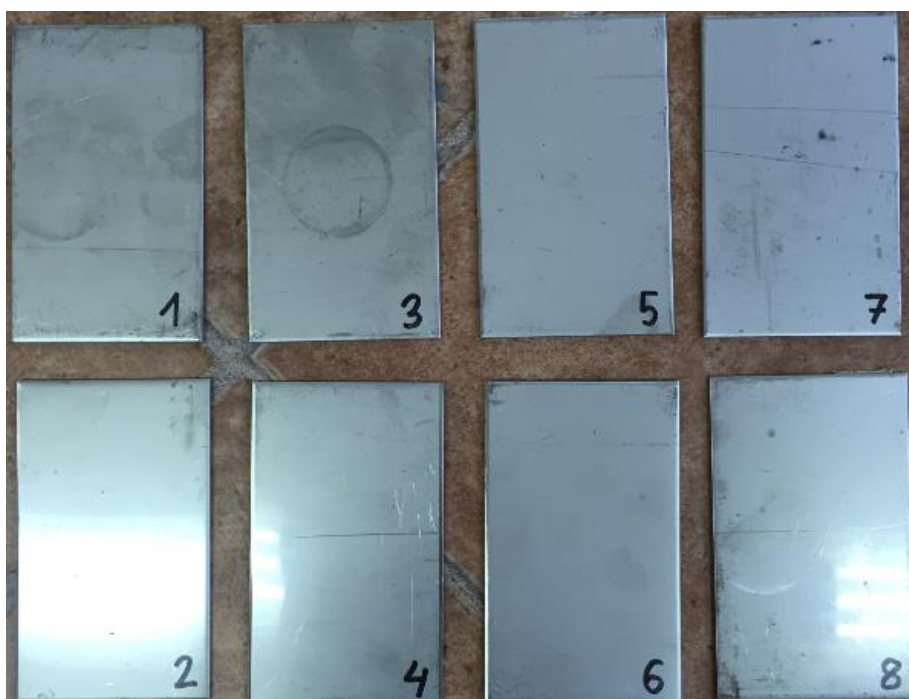
## 7. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj eksperimentalnog dijela rada bio je utvrditi kakav utjecaj priprema površine ima na zaštitna svojstva prevlake. U eksperimentu je korišteno 16 uzoraka. 8 uzoraka je pripremljeno u laboratoriju Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, a ostalih 8 uzoraka donirala je firma Iveković iz Sv. Nedelje. Uzorci su pripremljeni na 6 različitih načina. U laboratoriju uzorci su pripremljeni ručnim brušenjem, kemijskom obradom pomoću paste te odmašćivanjem. U firmi Iveković uzorke su pripremili staklarenjem i kemijskom obradom. Kao premaz, na 8 uzoraka je korištena univerzalna lakboja (alkid), a na ostalih 8 uzorak praškasti premaz (epoksid). Prije nanošenja premaza izmjerena je hrapavost uzoraka pomoću uređaja „ELCOMETER 224“. Nakon nanošenja premaza i njihovog sušenja izmjerena je debljina premaza pomoću uređaja „ELCOMETER 456“ i rezultati su prikazani u tablici.

Nakon pripreme, uzorci su stavljeni u slanu i vlažnu komoru. Poslije slane i vlažne komore napravljena su ispitivanja prionjivosti premaza („*Cross-cut*“ test), te ispitivanje svojstava adhezije i kohezije zaštitnih premaza („*Pull-off*“ test).

### 7.1. Priprema uzoraka za ispitivanje

Za ispitivanje je korišteno 16 uzoraka. 8 uzoraka pripremljeno je u laboratoriju za korozijska ispitivanja na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Ostalih 8 uzoraka donirala je firma Iveković iz Sv. Nedelje. Na slici 16. su prikazani uzorci koji će biti pripremljeni u laboratoriju FSB-a. Uzorci su bili limovi dimenzija 60 x 100 mm i debljine 2 mm od nehrđajućeg CrNi čelika.

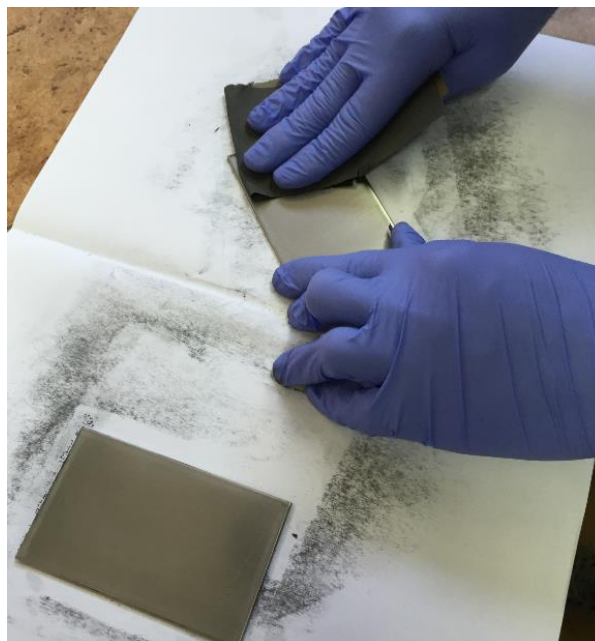


Slika 16. Uzorci prije obrade



Uzorci su pripremljeni na 4 različita načina. Uzorak 1 i 2 su ručno brušeni brusnim papirom granulacije P100. Uzorak 3 i 4 su ručno brušeni brusnim papirom granulacije P1200. Uzorak 5 i 6 su kemijski obrađivani. Uzorak 7 i 8 su samo odmašćeni.

Priprema uzoraka 1 i 2 napravljena je ručnim brušenjem (Slika 17.). Kao sredstvo za ručno brušenje korišten je brusni papir granulacije P100.



Slika 17. Ručno brušenje uzoraka

Priprema uzoraka 3 i 4 napravljena je također ručnim brušenjem (Slika 17.). Kao sredstvo za ručno brušenje korišten je brusni papir granulacije P1200.

Na slici 18. vidimo uzorke 1-2 i 3-4 nakon pripreme ručnim brušenjem.



Slika 18. Uzorci nakon ručnog brušenja

Uzorci 5 i 6 su kemijski obrađeni. Kao sredstvo za kemijsku obradu korištena je pasta proizvođača AVESTA (Slika 19.). Na uzorke je pomoću kista nanesen sloj paste te je ostavljeno 20 min da odstoji (Slika 19.). Nakon toga je bilo potrebno isprati uzorke pod mlazom vode kako bi se pasta odstranila i ostaviti uzorke da se osuše. Na slici 20. su prikazani uzorci nakon kemijske obrade.



-pasta za kemijsku obradu



-nanošenje paste za kemijsku obradu

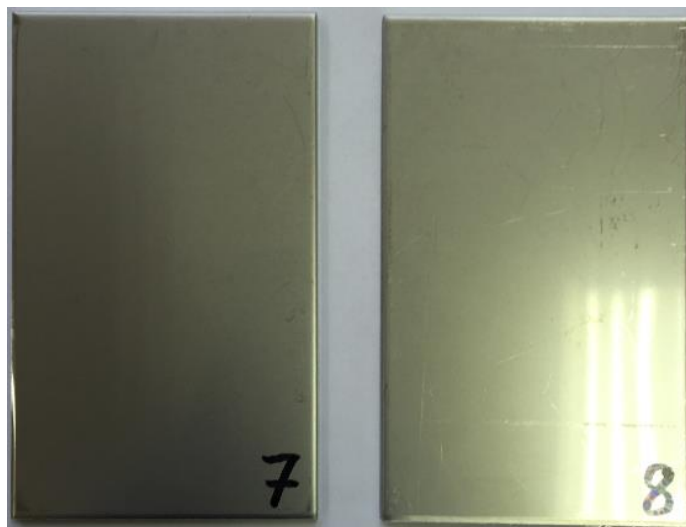
Slika 19. Postupak kemijske obrade



Slika 20. Uzorci nakon kemijske obrade pastom



Uzorci 7 i 8 su samo odmašćeni pomoću Chromos-ovg sintetskog razrjeđivača. Uzorci su stavljeni u staklenu posudu sa razrjeđivačem i ostavljeni su 15 min. Nakon toga se isperu pod mlazom vode i ostave da se osuše. Na slici 21. su prikazani uzorci 7 i 8 nakon odmašćivanja.



Slika 21. Uzorci nakon odmašćivanja

Ostali uzorci, od 9 do 16, pripremljeni su u firmi Iveković u Sv. Nedelji. Uzorci od 9 do 12 su kemijski obrađivani i naknadno plastificirani (Slika 21.). Uzorci od 13 do 16 su staklarenjeni i naknadno plastificirani (Slika 22.). Plastifikacija je vršena pomoću praškastog premaza (epoksid).



Slika 22. Uzorci nakon kemijske obrade (9-12) i nakon staklarenja (13-16)

## 7.2. Mjerenje hrapavosti

Nakon pripreme površine na svih 16 uzoraka izmjerena je hrapavost. Hrapavost je mjerena pomoću uređaja „ELCOMETER 224“ (Slika 23.). Dobiveni rezultati su prikazani u tablici 3.



Slika 23. Mjerenje hrapavosti

Tablica 3. Rezultati mjerenja hrapavosti

	Broj mjerenja										Srednja vrijednost
Uzorak	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	31	4	4	11	15	1	11	11	10	3	10,1 $\mu\text{m}$
2	16	5	7	4	0	5	32	3	25	53	15 $\mu\text{m}$
3	10	15	19	13	77	8	7	8	7	13	17,7 $\mu\text{m}$
4	60	39	23	9	9	10	5	7	9	14	18,5 $\mu\text{m}$
5	13	6	3	3	1	5	2	3	2	1	3,9 $\mu\text{m}$
6	13	12	108	1	1	53	5	4	42	2	24,1 $\mu\text{m}$
7	15	8	4	7	5	3	9	10	5	10	7,6 $\mu\text{m}$
8	13	14	93	5	18	36	5	3	27	119	33,3 $\mu\text{m}$
K.P.	2	3	2	20	5	3	2	4	0	11	5,2 $\mu\text{m}$
S	11	7	8	9	4	26	8	6	23	16	11,8 $\mu\text{m}$

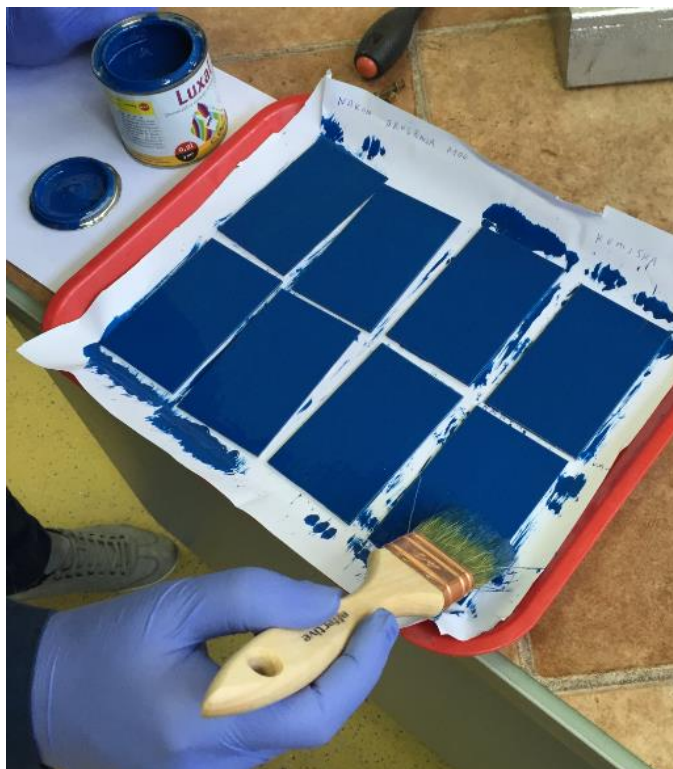
### 7.3. Nanošenje premaza

Nakon pripreme površine na uzorke je ručno, pomoću kista, nanesen jedan sloj premaza. Kao premaz korištena je univerzalna lakboja za metal i drvo (alkid) proizvođača Luxal (Slika 24.).



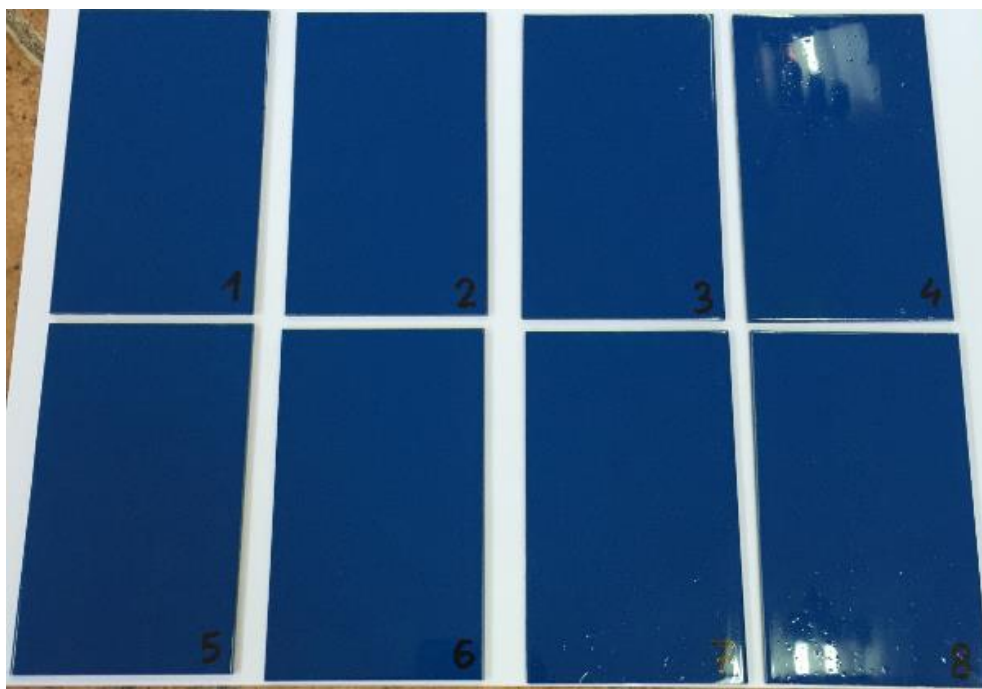
Slika 24. Univerzalna lakboja za metal i drvo

Na slici 25. prikazan je postupak nanošenja premaza.



Slika 25. Postupak nanošenja premaza

Naneseni premaz ostavljen je 5 dana da se potpuno osuši prije stavljanja uzoraka u slanu i vlažnu komoru. Na slici 26. su prikazani uzorci nakon sušenja. Na svim uzorcima se nakon sušenja vide mjehurići koji su najvjerojatnije posljedica korištenja starog kista prilikom nanošenja premaza. Greške nisu velike te neće utjecati na konačne rezultate ispitivanja, pa će se ispitivanje nastaviti sa tim uzorcima.



Slika 26. Prikaz uzoraka nakon 5 dana sušenja

#### 7.4. Mjerenje debljine prevlaka

Mjerenje debljine premaza je izvršeno na svim uzorcima prije korozivskih ispitivanja sukladno normi HRN EN ISO 2360. Za svaki od tih uzoraka je provedeno deset mjerenja pomoću uređaja „ELCOMETER 456“, koji je prethodno bio umjeren korištenjem priloženog etalona. Sam uređaj ima mogućnost pohranjivanja podataka u tzv. Batch-eve, dok se samo mjerenje debljine prevlake izvodi metodom magnetske indukcije. Nakon izvršenih mjerenja uređaj se spaja na računalo i dobivaju se statistički podaci o debljini prevlaka. Postupak mjerenja je prikazan na slici 27. a dobiveni rezultati u tablici 4.





Slika 27. Mjerenje debljine prevlake

Tablica 4. Prikaz rezultat mjerenja debljine prevlake

UZORAK	Minimalna debljina premaza [ $\mu\text{m}$ ]	Maksimalna debljina premaza [ $\mu\text{m}$ ]	Prosječna debljina premaza [ $\mu\text{m}$ ]	Standardna devijacija [ $\mu\text{m}$ ]
1	42,9	59,9	48,76	5,28
2	46,6	55,5	49,65	2,94
3	45,7	54,9	50,56	2,88
4	41,3	58,6	49,49	5,52
5	36,5	51,5	41,89	4,58
6	34,9	44,8	39,48	2,93
7	36,6	41,8	39,81	1,92
8	42,5	50,9	45,96	2,67
9	90,7	108	97,5	5,78
10	86,4	98	92,41	4,35
11	73,3	103	85,55	10,23
12	69,1	87,7	78,53	5,49
13	56,2	84,5	71,97	9,59
14	88,6	103	94,86	5,27
15	86,5	104	93,33	4,94
16	79,5	91,2	85,73	3,78

### 7.5. Ispitivanje u slanoj komori

Ispitivanjima u slanoj komori simulira se izlaganje morskoj atmosferi pri čemu se razrijeđena otopina NaCl raspršuje u vidu magle na ispitivane uzorke. Ispitivanje u slanoj komori provedeno je prema normi HRN EN ISO 9227, a uvjete ispitivanja daje tablica 5. Ispitivanje je provedeno u komori Ascott, model S450 (Slika 28.). Ispitivanje je provedeno na uzorcima 2, 4, 6, 8, 9, 10, 13 i 14.



Slika 28. Slana komora Ascott, model S450

Tablica 5. Uvjeti ispitivanja u slanoj komori

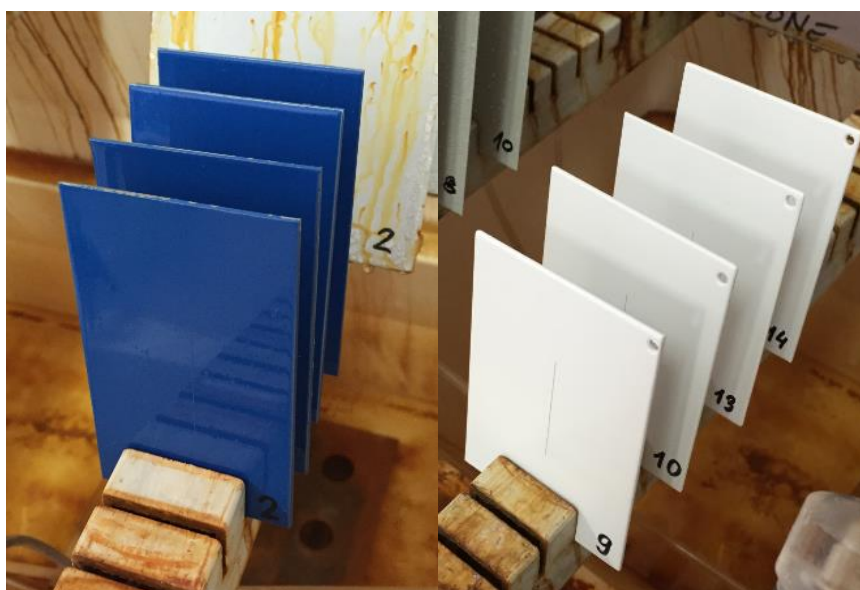
Parametri ispitivanja	HRN EN ISO 9227:2012
trajanje ispitivanja [h]	240
temperatura ispitnog prostora [°C]	35±2
volumen ispitnog prostora [l]	-
temperatura ovlaživača komp. zraka [°C]	45-50
tlak komprimiranog zraka [bar]	0,7-1,4
otopina	NaCl
koncentracija NaCl otopine [%]	5
količina sakupljenog kondenzata [ml/80cm <sup>2</sup> /h]	1,5-0,5
pH-vrijednost kondenzata pri 25±2°C	6,5-7,2
elektroprovodljivost destilirane vode [μS/cm] pri 25±2°C	max. 20

Prije stavljanja uzoraka u slanu komoru napravljena su oštećenja pomoću skalpela u dužini od 50 mm (Slika 29.). Oštećenja su napravljena po sredini uzoraka 2, 4, 6, 8, 9, 10, 13 i 14.











Slika 29. Uzorci s napravljenim oštećenjima

Na slici 30. je prikazan način slaganja uzoraka u slanu komoru.



Slika 30. Uzorci u slanoj komori









Tablica 6. Prikaz rezultata ispitivanja u slanoj komori – tekući premaz

<b>SLANA KOMORA – TEKUĆI PREMAZ</b>			
<b>Priprema površine</b>	<b>Prikaz uzoraka prije ispitivanja</b>	<b>Prikaz uzoraka nakon ispitivanja</b>	<b>Rezultat</b>
<b>P100</b>			-nakon 240 sati nema promjena na premazu
	Uzorak 2	Uzorak 2	
<b>P1200</b>			-nakon 240 sati nema promjena na premazu
	Uzorak 4	Uzorak 4	
<b>Kemijska priprema – pasta</b>			-nakon 240 sati nema promjena na premazu
	Uzorak 6	Uzorak 6	
<b>Odmašćivanje – razrjeđivač</b>			-nakon 240 sati nema promjena na premazu
	Uzorak 8	Uzorak 8	

Ispitivanja u slanoj komori u trajanju od 240 h na 35 °C pokazala su kako je tekući premaz (univerzalna lakboja za metal i drvo (alkid) proizvođača Luxal) postojan prema agresivnim sredinama i služi kao odlična zaštita od korozije na nehrđajućim čelicima.



Tablica 7. Prikaz rezultata ispitivanja u slanoj komori – praškasti premaz

<b>SLANA KOMORA – PRAŠKASTI PREMAZ</b>			
<b>Priprema površine</b>	<b>Prikaz uzoraka prije ispitivanja</b>	<b>Prikaz uzoraka nakon ispitivanja</b>	<b>Rezultat</b>
<b>Kemijska priprema – kiselina</b>			-nakon 240 sati nema promjena na premazu
	Uzorak 9	Uzorak 11	
<b>Kemijska priprema – kiselina</b>			-nakon 240 sati nema promjena na premazu
	Uzorak 10	Uzorak 12	
<b>Staklarenje</b>			-nakon 240 sati nema promjena na premazu
	Uzorak 13	Uzorak 15	
<b>Staklarenje</b>			-nakon 240 sati nema promjena na premazu
	Uzorak 14	Uzorak 16	

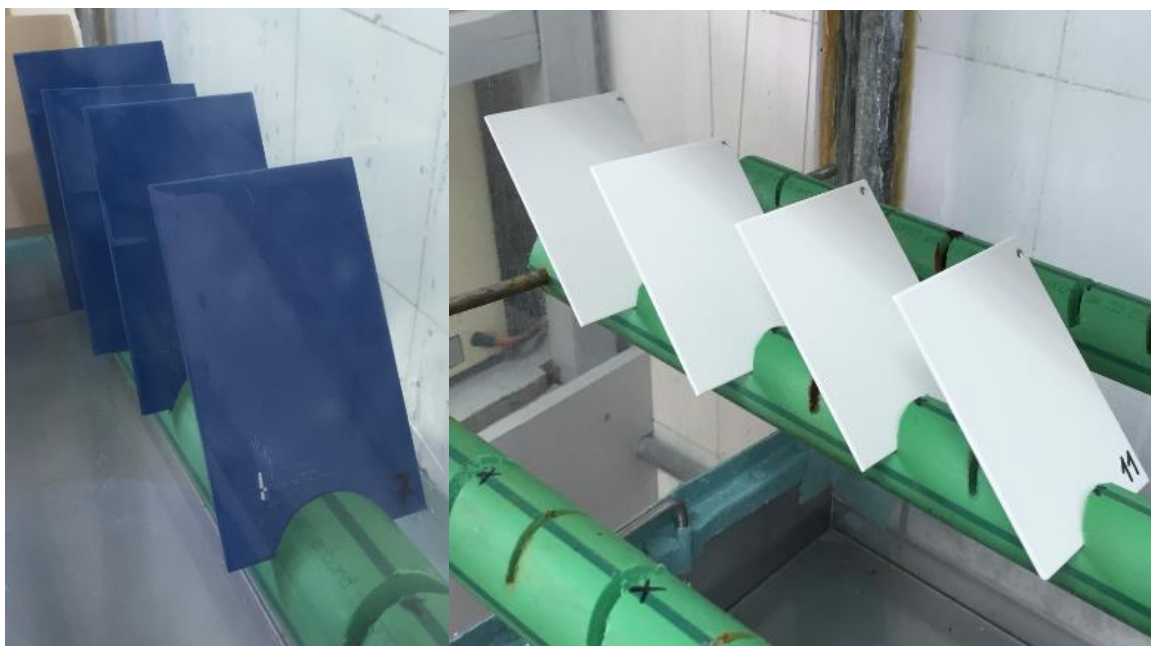
Ispitivanja u slanoj komori u trajanju od 240 h na 35 °C pokazala su kako je praškasti premaz postojan prema agresivnim sredinama i služi kao odlična zaštita od korozije na nehrđajućim čelicima.

### 7.6. Ispitivanje u vlažnoj komori

Ispitivanjima u vlažnoj komori (Slika 31.) simulira se ponašanje materijala u vlažnoj i toploj atmosferi uz kondenziranje vode. Ispitivanje se vrši prema normi HRN EN ISO 6270-2 (Slika 33.) u svrhu prepoznavanja grešaka antikorozivne zaštite u takvim sredinama. Vlažna komora ima podnu tavu (od olova) za prihvatanje vode čijim se zagrijavanjem temperira prostor za ispitivanje. Temperatura kod ovog ispitivanja iznosila je  $40 \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$  sa relativnom vlažnošću zraka od oko 100%. Na slici 32. prikazani su uzorci u vlažnoj komori tijekom ispitivanja.



Slika 31. Vlažna komora

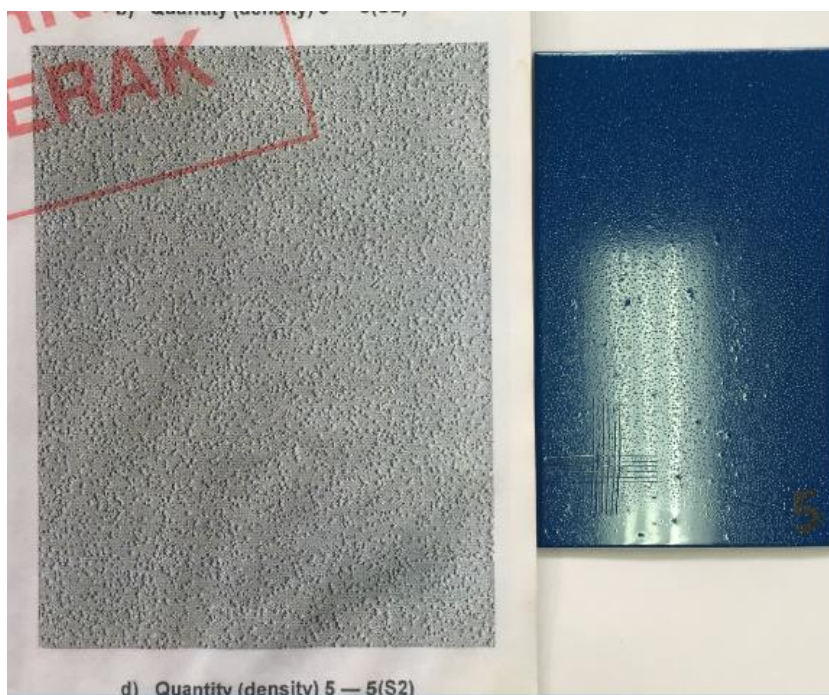


Slika 32. Prikaz uzorak u vlažnoj komori











Slika 33. Prikaz norme za ocjenjivanje oštećenja nakon vlažne komore

Nakon 5 dana ispitivanja u vlažnoj komori, uzorci se vade iz komore i uspoređuju se sa uzorcima koji su prikazani u normi HRN EN ISO 6270-2 . Način uspoređivanja prikazan je na slici 34. Nakon usporedbe dobiveni rezultati su prikazani u tablici 8.











Slika 34. Usporedba uzoraka sa normom HRN EN ISO 6270-2

Tablica 8. Prikaz rezultata ispitivanja u vlažnoj komori – tekući premaz

VLAŽNA KOMORA – TEKUĆI PREMAZ			
Priprema površine	Prikaz uzoraka prije ispitivanja	Prikaz uzoraka nakon ispitivanja	Rezultat
P100			-nakon 120 h ispitivanja dolazi do pojave mjehura, ravnomjerno raspoređenih po površini -ocjena prema normi ISO 4628 je D5–S2
Uzorak 1			
P1200			-nakon 120 h ispitivanja dolazi do pojave mjehura, ravnomjerno raspoređenih po površini -ocjena prema normi ISO 4628 je D5–S2
Uzorak 3			
Kemijska priprema – pasta			-nakon 120 h ispitivanja dolazi do pojave mjehura, ravnomjerno raspoređenih po površini -ocjena prema normi ISO 4628 je D5–S2
Uzorak 5			
Odmašćivan je – razrjeđivač			-nakon 120 h ispitivanja dolazi do pojave mjehura, ravnomjerno raspoređenih po površini -ocjena prema normi ISO 4628 je D3–S2
Uzorak 7			

Nakon 120 h ispitivanja, na svim uzorcima sa tekućim premazom dolazi do pojave mjehura (bubrenja premaza), ravnomjerno raspoređenih po površini. Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da korišteni premaz nije dobra zaštita od korozije u vlažnoj i toploj okolini.

Tablica 9. Prikaz rezultata ispitivanja u vlažnoj komori – praškasti premaz

<b>VLAŽNA KOMORA – PRAŠKASTI PREMAZ</b>			
<b>Priprema površine</b>	<b>Prikaz uzoraka prije ispitivanja</b>	<b>Prikaz uzoraka nakon ispitivanja</b>	<b>Rezultat</b>
<b>Kemijska priprema – kiselina</b>			-nakon 120 h nema promjena na premazu
Uzorak 11			
<b>Kemijska priprema – kiselina</b>			-nakon 120 h nema promjena na premazu
Uzorak 12			
<b>Staklarenje</b>			-nakon 120 h nema promjena na premazu
Uzorak 15			
<b>Staklarenje</b>			-nakon 120 h nema promjena na premazu
Uzorak 16			

Nakon 120 h ispitivanja u vlažnoj komori na uzorcima sa praškastim premazom nije došlo do nikakvih promjena na premazu. Dakle, korišteni premaz se može koristiti kao zaštita od korozije u vlažnoj i toploj okolini.



### 7.7. Ispitivanje prionjivosti premaza

Jedna od osnovnih karakteristika svakog premaza je prionjivost na podlogu ili prethodni premaz u sustavu. Prionjivost premaza izravno utječe na kvalitetu njegova zaštitnog djelovanja na površini na koju je nanesen kao i dužinu vijeka trajanja zaštite.




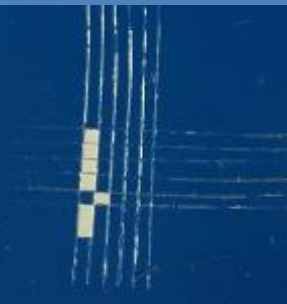
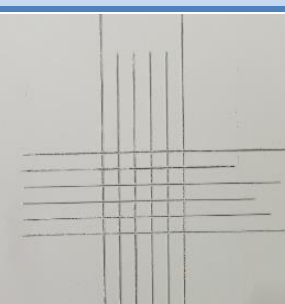
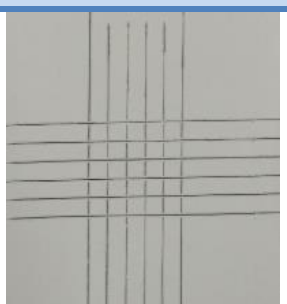
Prianjanje sloja premaza na podlogu određuje se metodom mrežice („Cross-cut“ test) prema normi HRN EN ISO 2409. Ispitivanje se sastoji u tome da se u sloj premaza pomoću skalpela ureže pet horizontalnih i pet vertikalnih zareza, tj. formira kvadratna mreža od 25 kvadratića. Urezivanje se obavlja jednolikom brzinom i urez mora doći do podloge, ali ne smije zagrepsti duboko u nju. Urezi moraju biti jednoliki, a udaljenost između njih ovisi o debljini premaza. Nakon urezivanja, odgovarajućom se četkom laganim pritiskom prijeđe preko mrežice u oba smjera. Zatim se na mrežicu zalijepi ljepljiva vrpca, koja se potom naglo odlijepi.

Usporedbom urezane mrežice sa standardnom skalom (u normi HRN EN ISO 2409) ocjenjuje se prionjivost ispitivanog premaza (Tablica 10.).

Tablica 10. Ocjenjivanje prionjivosti premaza (prema normi HRN EN ISO 2409)





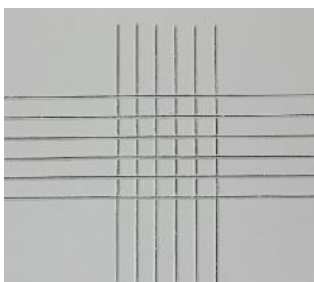
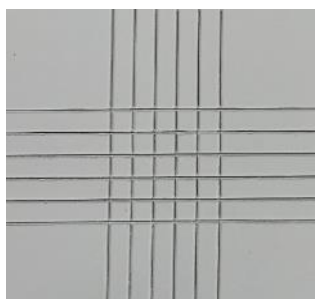
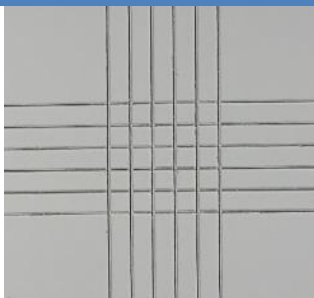
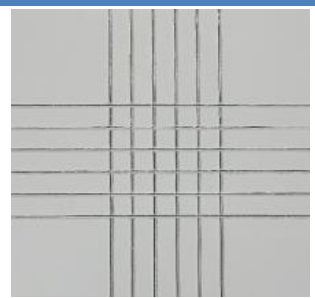
Opis	HRN EN ISO 2409:2013
<b>tragovi rezova su potpuno glatki, nijedan kvadratić mrežice nije otkinut</b>	0
<b>nešto premaza je oljušteno na sjecištima u mrežici, manje od 5% površine je oštećeno</b>	1
<b>dio premaza je oljušten na rubovima i sjecištima u mrežici, 5-15% površine je oštećeno</b>	2
<b>premaz je oljušten duž rubova i unutar kvadratića mrežice, 15-35% površine je oštećeno</b>	3
<b>premaz je oljušten duž rubova cijelog reza, neki kvadratići su potpuno ljušteni, 35-65% površine je oštećeno</b>	4
<b>više od 65% površine je oljušteno</b>	5

Tablica 11. Uzorci prije ispitivanja u komorama

Priprema površine	Slika uzorka	Priprema površine	Slika uzorka
Ocjena		Ocjena	
P100		P1200	
-prema normi HRN EN ISO 2409: <b>1</b>		-prema normi HRN EN ISO 2409: <b>0</b>	
Uzorak 1		Uzorak 3	
Kemijska priprema - pasta		Odmašćivanje – razrjeđivač	
-prema normi HRN EN ISO 2409: <b>1</b>		-prema normi HRN EN ISO 2409: <b>2</b>	
Uzorak 5		Uzorak 7	
Kemijska priprema – kiselina		Staklarenje	
-prema normi HRN EN ISO 2409: <b>0</b>		-prema normi HRN EN ISO 2409: <b>0</b>	
Uzorak K+P		Uzorak S+P	

Nakon obrade rezultata ispitivanja prionjivosti premaza na uzorcima prije stavljanja u komore, zaključeno je da uzorci kod kojih je priprema površine bila staklarenjem, kemijskom obradom u kiselini te brusnim papirom granulacije P1200 zadovoljavaju te nema ljuštenja premaza pa njihova ocjena prema normi HRN EN ISO 2409 iznosi 0. Kod uzoraka gdje je priprema površine bila sa brusnim papirom granulacije P100 te kod kemijske obrade pastom prionjivost nešto manja, točnije prema normi HRN EN ISO 2409 ocjena iznosi 1. Najlošija prionjivost je kod uzorka koji su kod pripreme površine bili samo odmašćeni pomoću razrjeđivača te prema normi HRN EN ISO 2409 ocjena iznosi 2.

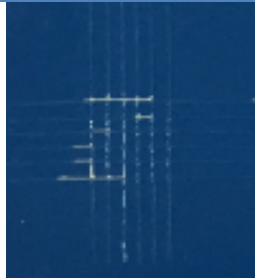
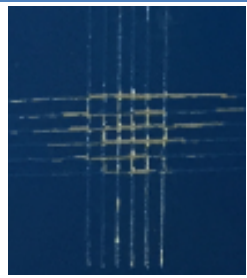
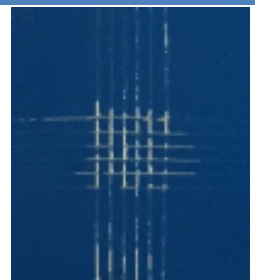
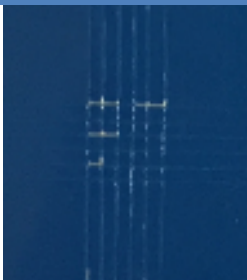
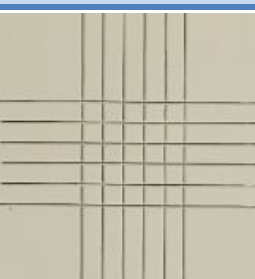
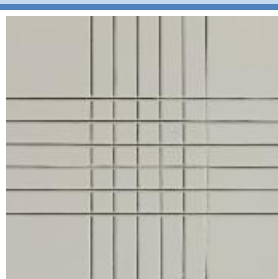
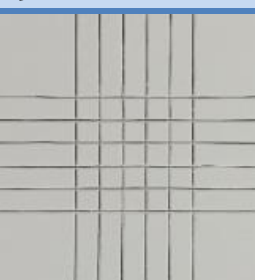
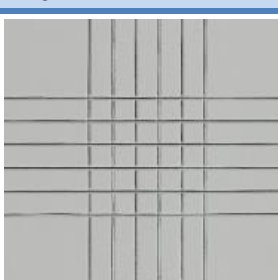
Tablica 12. Uzorci nakon ispitivanja u vlažnoj komori

Priprema površine	Slika uzorka	Priprema površine	Slika uzorka
Ocjena		Ocjena	
P100		P1200	
-prema normi HRN EN ISO 2409:		-prema normi HRN EN ISO 2409:	
1		1	
Uzorak 1		Uzorak 3	
Kemijska priprema - pasta		Odmaščivanje – razrjeđivač	
-prema normi HRN EN ISO 2409:		-prema normi HRN EN ISO 2409:	
1		0	
Uzorak 5		Uzorak 7	
Kemijska priprema – kiselina		Kemijska priprema – kiselina	
-prema normi HRN EN ISO 2409:		-prema normi HRN EN ISO 2409:	
0		0	
Uzorak 11		Uzorak 12	
Staklarenje		Staklarenje	
-prema normi HRN EN ISO 2409:		-prema normi HRN EN ISO 2409:	
0		0	
Uzorak 15		Uzorak 16	

Nakon ispitivanja u vlažnoj komori napravljen je „Cross-cut“ test na svim uzorcima. Rezultati prikazani u tablici 12. pokazuju da je prionjivost na svim uzorcima zadovoljavajuća. Uzorci 7, 11, 12, 15 i 16 imaju odličnu prionjivost i njihova ocjena prema normi HRN EN ISO 2409 iznosi 0, dok je na uzorcima 1, 3, i 5 prionjivost nešto manja pa ocjena iznosi 1.



Tablica 13. Uzorci nakon ispitivanja u slanoj komori

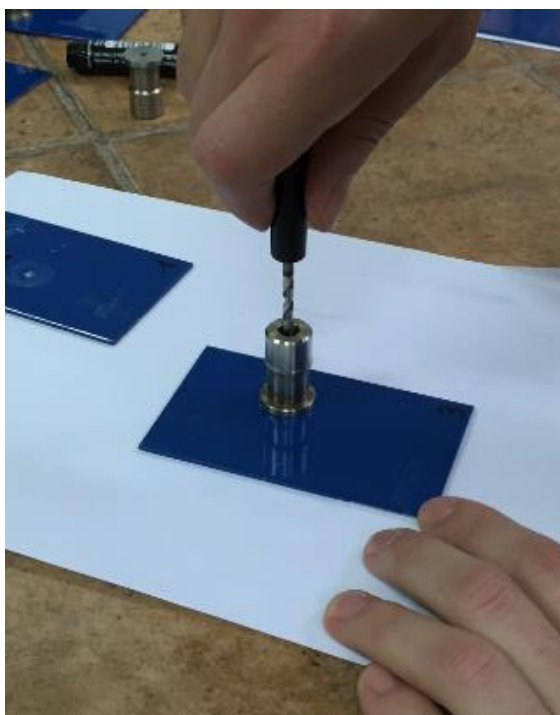
Priprema površine	Slika uzorka	Priprema površine	Slika uzorka
Ocjena		Ocjena	
P100		P1200	
-prema normi		-prema normi	
HRN EN ISO 2409: <b>1</b>		HRN EN ISO 2409: <b>2</b>	
Uzorak 2		Uzorak 4	
Kemijska priprema - pasta		Odmašćivanje – razrjeđivač	
-prema normi		-prema normi	
HRN EN ISO 2409: <b>2</b>		HRN EN ISO 2409: <b>1</b>	
Uzorak 6		Uzorak 8	
Kemijska priprema – kiselina		Kemijska priprema – kiselina	
-prema normi		-prema normi	
HRN EN ISO 2409:		HRN EN ISO 2409:	
Uzorak 9		Uzorak 10	
Staklarennje		Staklarennje	
-prema normi		-prema normi	
HRN EN ISO 2409:		HRN EN ISO 2409:	
Uzorak 13		Uzorak 14	

Nakon ispitivanja u slanoj komori napravljen je „Cross-cut“ test na svim uzorcima. Rezultati prikazani u tablici 13. pokazuju da je prionjivost na svim uzorcima zadovoljavajuća. Uzorci na koje je nanesen praškasti premaz imaju odličnu prionjivost i njihova ocjena prema normi HRN EN ISO 2409 iznosi 0, dok je na uzorcima sa tekućim premazom prionjivost nešto lošija, točnije uzorci 2 i 8 su dobili ocjenu 1, dok je najlošija prionjivost na uzorcima 4 i 6 i oni dobivaju ocjenu 2 prema normi HRN EN ISO 2409.

### 7.8. Ispitivanje svojstava adhezije i kohezije zaštitnih premaza

Svojstava adhezije i kohezije zaštitnih premaza ispitana su pomoću „Pull-off“ testa prema normi HRN EN ISO 4624. Ispitivanje je provedeno pomoću „ELCOMETER 108“. To je hidraulički uređaj za ispitivanje čvrstoće prijanjanja koji se upotrebljava za testiranje prijanjanja između sloja premaza i podloge.

Nakon pripreme odgovarajuće površine, nanosi se tanak i ravnomjeren sloj ljepila na kontrolni žig koji se zalijepi na uzorak te se ostavi oko 30 minuta kako bi se dalo vremena ljepilu da se stvrdne. Nakon stvrdnjavanja, odgovarajućim alatom se uklanja višak ljepila koji je ostao u provrtu žiga. Nakon toga se provodi potisni zatik našeg uređaja kroz centralni provrt na žigu te se okretanjem ručice povećava pritisak zatika. Zatik se pritisne uz površinu i tako podigne kontrolni žig. Nakon toga ispitivanje je gotovo te se pomoću vrućih kliješta i skalpela skida premaz sa kontrolnog žiga (ukoliko ga ima). Na slici 35. prikazan je postupak ispitivanja „Pull-off“.




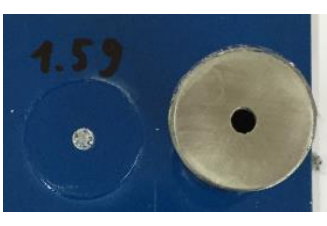
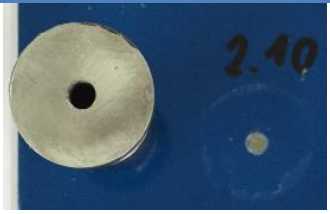
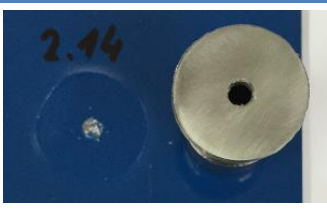
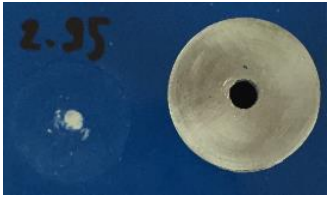
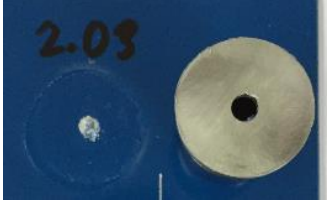
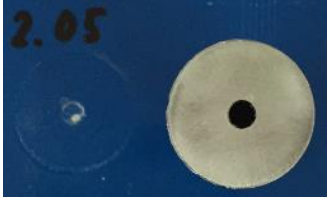
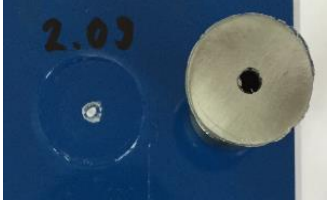
-uklanjane viška ljepila u provrtu žiga



-povećavanje pritiska okretanjem  
ručice

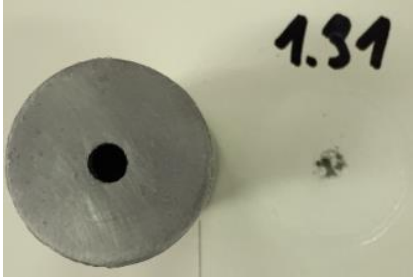
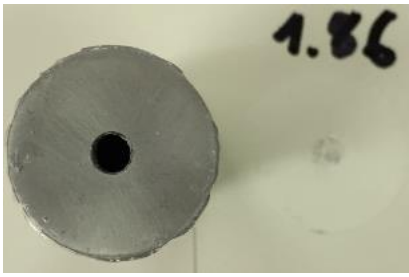

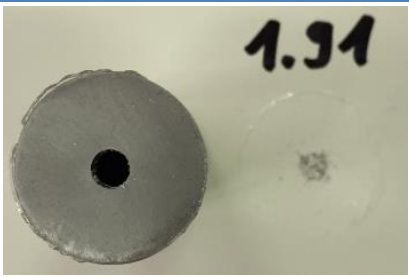




Slika 35. Prikaz postupka „Pull-off“

Tablica 14. Rezultati ispitivanja „Pull-off“ metodom nakon ispitivanja u komorama

TEKUĆI PREMAZ			
Slika uzorka	Rezultati ispitivanja	Slika uzorka	Rezultati ispitivanja
	- 1.98 MPa - nije došlo do odvajanja premaza		- 1.59 MPa - nije došlo do odvajanja premaza
Uzorak 1		Uzorak 2	
	- 2.10 MPa - nije došlo do odvajanja premaza		- 2.14 MPa - nije došlo do odvajanja premaza
Uzorak 3		Uzorak 4	
	- 2.95 MPa - nije došlo do odvajanja premaza		- 2.03 MPa - nije došlo do odvajanja premaza
Uzorak 5		Uzorak 6	
	- 2.05 MPa - nije došlo do odvajanja premaza		- 2.09 MPa - nije došlo do odvajanja premaza
Uzorak 7		Uzorak 8	

Kao što se vidi na slikama uzoraka u tablici 14., ni na jednom uzorku nije došlo do odvajanja premaza, već je došlo do pucnja u sloju lijepila. Posljedica toga je zastarjelo lijepilo koje prilikom ispitivanja nije imalo odgovarajuća svojstva. Zbog neispravnosti lijepila dobiveni rezultati se ne uzimaju kao realan prikaz svojstva adhezije i kohezije ispitivanih premaza.

Tablica 15. Rezultati ispitivanja „Pull-off“ metodom nakon ispitivanja u komorama

PRAŠKASTI PREMAZ			
Slika uzorka	Rezultati ispitivanja	Slika uzorka	Rezultati ispitivanja
	- 1,31 MPa - nije došlo do odvajanja premaza		- 1,86 MPa - nije došlo do odvajanja premaza
Uzorak 9		Uzorak 10	
	- 1,47 MPa - nije došlo do odvajanja premaza		- 1,91 MPa - nije došlo do odvajanja premaza
Uzorak 11		Uzorak 12	
	- 1,15 MPa - nije došlo do odvajanja premaza		- 1,41 MPa - nije došlo do odvajanja premaza
Uzorak 13		Uzorak 14	
	- 1,53 MPa - nije došlo do odvajanja premaza		- 1,62 MPa - nije došlo do odvajanja premaza
Uzorak 15		Uzorak 16	

I kod ispitivanja na uzorcima sa praškastim premazom nije došlo do odvajanja premaza nego je kao i kod uzoraka sa tekućim premazom došlo do pucanja u sloju ljepila zbog isto razloga (neispravnog ljepila).

## 8. ZAKLJUČAK

Nehrđajući čelici svoja svojstva visoke korozijske postojanosti duguju prisutnosti pasivnog oksidnog filma bogatog kromom na njihovoj površini koji nastaje spontano, prirodnim procesima oksidacije u sredinama (medijima) koji sadrže dovoljno kisika. Ipak, ovi materijali, ukoliko su izloženi kloridima i ako nastupi pojava depasivacije, tj. razaranja pasivnog filma, skloni su cijelom nizu različitih lokalnih korozijskih fenomena. Zato se, ponekad, za korozijski zahtjevnije uvjete konstrukcije od nehrđajućih čelika dodatno štite organskim prevlakama.

U eksperimentalnom djelu rada uzorci su podvrgnuti ispitivanju u agresivnoj sredini (vlažna i slana komora). U vlažnoj komori simulira se ponašanje materijala u vlažnoj i toploj atmosferi uz kondenziranje vode, a u slanoj komori se simulira izlaganje materijala morskoj atmosferi. Kod uzoraka na koje je nanesen tekući premaz nakon ispitivanja u trajanju od 120 sati u vlažnoj komori došlo je do bubrenja premaza pa se premaz ne može smatrati kao dobra zaštita od korozije u toploj i vlažnoj okolini. Na uzorcima na koje je nanesen praškasti premaz nakon ispitivanja u vlažnoj komori nije došlo do nikakvih promjena pa se može zaključiti da naneseni premaz odlično štiti od korozije u toploj i vlažnoj okolini. Nakon ispitivanja u slanoj komori u trajanju od 240 sati ni na uzorcima na kojima je nanesen tekući premaz, ni na uzorcima na koje je nanesen praškasti premaz nije došlo do nikakvih promjena na površini uzorka i do korozijskih oštećenja. Dakle, može se zaključiti da oba premaza prema normi HRN EN ISO 4628 daju sigurnu zaštitu u razdoblju od 5-15 godina u okolišu korozivnosti C3.

Nakon ispitivanja uzoraka u slanoj i vlažnoj komori, na svim uzorcima napravljena su ispitivanja prionjivosti („Cross-cut“) te ispitivanja svojstva adhezije i kohezije („Pull-off“) zaštitnih premaza. Ispitivanje prionjivosti prije i nakon komora pokazalo je da tekući i praškasti premaz dobro prijanjaju na površinu nehrđajućeg čelika, tj. imaju zadovoljavajuću prionjivost prema normi HRN EN ISO 2409. „Pull-off“ metoda ispitivanja nije prikazala realan prikaz svojstva adhezije i kohezije ispitivanih premaza. Zbog neispravnosti ljepila nije došlo do odvajanja premaza, već je na svim uzorcima došlo do pucanja u sloju ljepila. Zbog toga se dobiveni rezultati ne uzimaju u obzir pri donošenju zaključka.

Nakon provedenih ispitivanja ne može se zaključiti koja priprema površine na nehrđajućim čelicima daje najbolje rezultate na konačna svojstva prevlaka jer je kod svih ispitanih uzoraka prionjivost bila zadovoljavajuća. Da bi dobili detaljniji prikaz o utjecaju pripreme površine na zaštitna svojstva prevlaka trebalo bi provesti duža ispitivanja, sve dok ne dođe do korozijskih oštećenja, pa se onda na temelju njih može zaključiti koja je priprema bolja.

## 9. LITERATURA

- [1] I. Esih, Z. Dugi; „*Tehnologija zaštite od korozije I.*“, Zagreb 1990.
- [2] I. Esih, Z. Dugi; „*Tehnologija zaštite od korozije II.*“, Zagreb 1992.
- [3] Juraga, I., Šimunović, V., Stojanović, I.: „*Zavarivanje Cr-Ni čelika, korozijska postojanost, rukovanje*“ -seminar: Čelici otporni na koroziju (nehrđajući čelici), Pula 2007.
- [4] S. Kožuh: „*Specijalni čelici*“ – skripta, Sisak 2010.
- [5] [https://www.google.hr/search?q=mikrostruktura+austenitno-feritni+\(dupleks\)+nehrđajući+čelici&espv=2&biw=1517&bih=741&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjSjv1-\\_TKAhVJSBQKHTQEBjoQ\\_AUIBigB&dpr=0.9#imgsrc=2R8E2HJ4Ebi\\_BM%3A](https://www.google.hr/search?q=mikrostruktura+austenitno-feritni+(dupleks)+nehrđajući+čelici&espv=2&biw=1517&bih=741&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjSjv1-_TKAhVJSBQKHTQEBjoQ_AUIBigB&dpr=0.9#imgsrc=2R8E2HJ4Ebi_BM%3A)
- [6] [https://www.fsb.unizg.hr/usb\\_frontend/files/1383571615-0-ssnc\\_3i4\\_pred\\_tekst.pdf](https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1383571615-0-ssnc_3i4_pred_tekst.pdf)
- [7] Filetin T., Kovačiček F., Indof J.: „*Svojstva i primjena materijala*“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
- [8] Brkić S.: Priručnik: „*Nehrđajući čelici u farmaceutskoj, prehrambenoj i kemijskoj industriji*“ ; Zagreb, 2007
- [9] [http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=crevice\\_corrosion](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=crevice_corrosion)
- [10] ASM Specialty Handbook: *Stainless Steels*, ASM International, 1994.
- [11] [http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=pitting\\_corrosion&s=corrosion](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=pitting_corrosion&s=corrosion)
- [12] I. Juraga, V. Šimunović, V. Alar, I. Stojanović: *Mehanizmi zaštite od korozije*, Zagreb 2012.
- [13] Juraga, I., Alar, V., Šimunović, V.: „*Korozijska oštećenja na konstrukcijama od Cr-Ni čelika – mogućnosti izbjegavanja*“, -seminar: Nehrđajući čelici, Zagreb, 2010.
- [14] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: „*Korozija i zaštita premazima*“, Zagreb 2014.
- [15] <http://www.twi-global.com/technical-knowledge/job-knowledge/welding-of-austenitic-stainless-steel-part-2-104/>
- [16] Ema Stupnišek-Lisac: „*Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*“, Zagreb 2007.
- [17] I. Esih: „*Osnove površinske zaštite*“, Zagreb 2003.
- [18] [https://www.google.hr/search?q=rupi%20dasta+korozija&espv=2&biw=1517&bih=741&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjmleDb1vfKAhVD1SwKHQAxDwQ\\_AUIBigB&dpr=0.9#imgsrc=KUm0-QJNiWAV\\_M%3A](https://www.google.hr/search?q=rupi%20dasta+korozija&espv=2&biw=1517&bih=741&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjmleDb1vfKAhVD1SwKHQAxDwQ_AUIBigB&dpr=0.9#imgsrc=KUm0-QJNiWAV_M%3A)